

SCHWEFEL-TERMINIERUNG
VON
HALBLEITER - (100) - OBERFLÄCHEN

Thilo Weser

SCHWEFEL - TERMINIERUNG
VON HALBLEITER - (100) - OBERFLÄCHEN

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Thilo Weser
aus Stuttgart

München, den 15.1.1987

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Steinmann

2. Gutachter : Prof. Dr. H. Schulz

Tag der mündlichen Prüfung : 18.3.1987

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstr. 15, Tel. 288663

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Chemisorption von elementarem Schwefel auf Silizium- und Germanium-(100)-Oberflächen.

Bei der intuitiven Betrachtung eines Adsorbatsystems Chalkogen/Halbleiter(100)-Fläche inspiriert die Idee der idealen Oberflächenterminierung: Die Rekonstruktion der reinen Oberfläche könnte durch die stöchiometrische Absättigung aller Oberflächenvalenzen aufgehoben werden, wobei in gewisser Stilisierung die Adsorptionsgeometrie einer Fortsetzung des Volumenkristallgitters um eine Atomlage entspräche.

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten im Ultrahochvakuum. Zur Präparation der Adsorbatsysteme wurde elementarer Schwefel in situ durch Festkörperelektrolyse von Silbersulfid dargestellt. Bei der Oberflächenanalyse kamen die Methoden der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie und winkelauflösender Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie zum Einsatz. Die Photoemissionsexperimente wurden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung im Photonenenergiebereich 15-130 eV am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) sowie mithilfe einer Helium-Entladungslampe durchgeführt; zum Nachweis der Photoelektronen diente ein Analysator vom Display-Typ.

Wesentliche Resultate dieser Arbeit basieren auf den Befunden aus oberflächenempfindlicher Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie. Von dieser Methode wird gezeigt, daß sie bei geeigneter Modellbildung zur Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen dienen kann.

Am System Schwefel/Germanium(100) wird erstmals die Realisation einer idealen (1×1)-Terminierung einer Halbleiter-(100)-Oberfläche nachgewiesen. AES-Untersuchungen zeigen die Sättigung der Schwefeladsorption nach einer Exposition von wenigen Langmuir; hiernach ist ein (1×1)-LEED-Bild sichtbar.

Oberflächenempfindliche Ge3d-Rumpfniveau-Spektroskopie weist eine ein-

heitliche Emission aus der ersten Germaniumlage nach. Bei weitergehender Betrachtung wird von der Annahme gerichteter Bindungen und definierter Oxidationsstufen ausgegangen. Die Beobachtung verschiedener Oxidationszustände an einer definiert defektreichen Fläche ermöglicht, jener einheitlichen Oberflächenemission defektarmer Schwefel-terminierter Proben die Oxidationsstufe $2+$ zuzuordnen und die Schwefelbedeckung zu einer Monolage im Germaniumoberflächengitter zu bestimmen. Auf die der idealen Oberflächenterminierung entsprechende Bindungskonfiguration (Schwefel-Adsorption auf Brückenplätzen) kann in Unterscheidung zur ebenfalls denkbaren Schwefel-Adsorption auf Spitzenplätzen geschlossen werden, da bei Submonolagenadsorption Germanium-Oberflächenatome der Oxidationsstufe $1+$ nachgewiesen werden. Ge $3d$ -Spektroskopie einer Thermodesorptionsreihe gibt Hinweise auf einen Ätzprozeß.

Durch Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie werden Schwefel-induzierte Zustände an der ideal terminierten Germaniumoberfläche identifiziert und durch die Bestimmung ihrer zweidimensionalen Energiedispersion sowie die Betrachtung von energetischer Breite und Emissionswinkelverteilung näher charakterisiert. Bei Submonolagenadsorption ergibt sich starke Evidenz für lokal definierte, mit Monolagenadsorption übereinstimmende Bindungskonfiguration.

Am System Schwefel/Silizium ist keine ideale Oberflächenterminierung realisiert. AES- und LEED-Untersuchungen zeigen eine Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsprozesses. Adsorptionstemperaturen von etwa 200°C resultieren zwar in "guten" (1×1) -LEED-Bildern, oberflächenempfindliche Si $2p$ -Rumpfniveauspektren weisen jedoch die Nichtäquivalenz der Atome der ersten Siliziumlage durch die Koexistenz von vier verschiedenen Oxidationsstufen und somit das Eindringen von Schwefel in das Kristallvolumen nach. Raumtemperaturadsorption führt zu LEED-Bildern mit deutlich erhöhtem Untergrund und zur Bildung der Oxidationsstufen $1+$ und $2+$ (Submonolagenadsorption an der Oberfläche), bei nachfolgendem Tempern dringt Schwefel unter die erste Siliziumlage. Bei Thermodesorption werden alle vier Oxidationsstufen weitgehend gleichmäßig entvölkert; somit kann auch auf diesem Wege keine ideale Terminierung erreicht werden. Die im Vergleich mit dem System Schwefel/Germanium(100) hohe Volumenreaktivität von Schwefel an der Silizium-(100)(2×1)-Fläche kann mit deren hoher

Defektdichte erklärt werden. Bei einer idealen Terminierung dieser Fläche ist ein Temperungsprozeß zur Defektausheilung notwendig. Um hierbei Volumenreaktionen zu vermeiden, liegen bei der Suche nach geeigneten Adsorbaten Elemente größerer Atomradien, aufgrund stöchiometrischer Überlegungen insbesondere die höheren Chalkogene Selen und Tellur nahe.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554824_0109

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Einleitung	1
<u>1. Abschnitt: Experimenteller Aufbau</u>	
1.1. Photoemission mit "Display"-Elektronen-Analysator	3
1.2. Ultrahochvakuum-System	11
1.3. Probenpräparation	15
<u>2. Abschnitt: Schwefel-Adsorption auf Germanium(100)</u>	
2.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen	19
2.2. Ge3d-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie	
2.2.1. Grundlagen der Rumpfniveau-Photoemission	23
2.2.2. Oberflächenstöchiometrie von S/Ge(100)(1x1)	33
2.2.3. Adsorptionsgeometrie von S/Ge(100)(1x1)	41
2.3. Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie	
2.3.1. Grundlagen der Valenzband-Photoemission	47
2.3.2. Identifikation Schwefel-induzierter Zustände	50
2.3.3. Energiedispersion und Emissionswinkelverteilung	55
<u>3. Abschnitt: Schwefel-Adsorption auf Silizium(100)</u>	
3.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen	71
3.2. Si2p-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie	77
3.3. Zur Terminierbarkeit der Silizium-(100)-Oberfläche	86
Literaturverzeichnis	88

Einleitung

Die atomare Kenntnis von Halbleiter-Oberflächen und-Grenzflächen gerät bei fortschreitender Miniaturisierung und Integration mikroelektronischer Bauelemente und dem Streben nach der Entwicklung von Halbleiter-Verbundsystemen zunehmend zur *conditio sine qua non* für das Verständnis von Funktionsweise und Herstellung der einzelnen Systemkomponenten. Insofern darf der dieser Thematik zugewandte Bereich der Grundlagenforschung als in der Tat Grundlegend betrachtet werden.

Bei Silizium und Germanium unterscheidet sich das Kristallgitter von Oberflächen infolge von Verzerrungen und Umordnungen zum Teil sehr drastisch vom Gitter des Kristallinneren. Ursache hierfür ist die Neigung der Atome zu tetraedrischer Koordination und die Existenz freier Bindungen von Oberflächenatomen infolge vakuumseitigen Fehlens von Bindungspartnern. Durch die Adsorption einer Atomlage eines geeignet gewählten Elementes geringerer chemischer Wertigkeit kann bei stöchiometrischer Absättigung aller Oberflächenvalenzen das Volumengitter des Kristalls an der Oberfläche stabilisiert und - in gewisser Stabilisierung - um eine Atomlage fortgesetzt werden. Die resultierende Oberfläche besitzt die Periodizität des Grundgitters, ist gut geordnet und chemisch inert. Solche Oberflächen werden als "ideal terminiert" bezeichnet; als einfache Modellsysteme zur Untersuchung der die Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen bestimmenden Bindungsmechanismen verdienen sie ebenso Beachtung wie unter dem Gesichtspunkt möglicher Anwendungen bei zukünftigen Techniken zur Schichtherzeugung durch Molekularstrahl-Epitaxie.

Die Realisation idealer Terminierung ist an (111)-Oberflächen in Gestalt der Systeme $\text{As/Si}(111)(1 \times 1)$, $\text{As/Ge}(111)(1 \times 1)$ sowie $\text{Cl/Ge}(111)(1 \times 1)$ und $\text{Br/Ge}(111)(1 \times 1)$ nachgewiesen [85B1, 85S, 85S2, 86B, 86O, 86U]. Für die technisch bedeutenderen (100)-Flächen ist jedoch keine derartige ideale (1×1) -Terminierung bekannt; beschrieben sind lediglich die (2×1) -Terminierungen $\text{Cl/Ge}(100)(2 \times 1)$ [85S] und $\text{As/Si}(100)(2 \times 1)$ [86U1] sowie die Wasserstoffadsorptionssysteme $\text{H/Si}(100)(2 \times 1)$, $2\text{H/Si}(100)(1 \times 1)$ und $\text{H/Ge}(100)(2 \times 1)$ [76S1, 84C,

84S1, 84S2, 85T1, 86C1]. Schwefel und höhere Chalkogene sind aussichtsreiche Kandidaten als Adsorbate zur Realisation einer idealen Terminierung der zweiwertigen (100)-Oberflächen von Silizium und Germanium; Sauerstoff ist infolge seiner Neigung zu Volumenreaktionen an Halbleiteroberflächen [79G, 83H1, 86S, 86T, 87B] nicht geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß durch Schwefel-Adsorption die Germanium-, nicht aber die Silizium-(100)-Oberfläche ideal terminiert werden kann.

Zur Adsorption von Schwefel an Metall-Oberflächen wurden einige Untersuchungen durchgeführt [z.B. 77F, 77T, 80J, 80P1, 84D, 86B4]; die Standardtechnik zur Schwefel-Präparation verwendet H_2S . Diese Technik führt bei Halbleiteroberflächen zu Koadsorption von H, HS und S [85K2, 86 K1], wobei der Wasserstoff nicht selektiv entfernt werden kann. Möglicherweise aus diesem Grund ist über die Adsorption der von Sauerstoff verschiedenen elementaren Chalkogene an Halbleiteroberflächen nur sehr wenig bekannt [83C]. Zur experimentellen Realisation reiner Schwefel-Adsorption wurde im Rahmen dieser Arbeit in situ dargestellter elementarer Schwefel verwendet.

Die vorliegende Schrift ist dreigeteilt:

1. Experimenteller Aufbau
2. Schwefel-Adsorption auf Germanium(100)
3. Schwefel-Adsorption auf Silizium(100)

Zu Beginn eines jeden Kapitels ist eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Den Bemühungen um Vereinheitlichung von Maßeinheiten und um die allgemeine Durchsetzung des SI-Systems seien Dank und Anerkennung ausgesprochen. Abweichende Maßeinheiten sind im Text an der Stelle ihres ersten Auftretens erklärt.

1. Abschnitt: Experimenteller Aufbau

1.1. Photoemission mit "Display"-Elektronen-Analysator

1.2. Ultrahochvakuum-System

1.3. Probenpräparation

1.1. Photoemission mit "Display"-Elektronen-Analysator

Zur Anregung des Photoemissionsprozesses wurden Synchrotron- und He(I)-Strahlung verwendet. Die Photoelektronen wurden mit einem Analysator vom "Display"-Typ energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung waren Anregung in s- und sp-gemischter Polarisation möglich. In einem Emissionskonus von 88° wurden winkelintegrierende Messungen bei hohen Zählraten und winkelauflösende Simultanmessungen bei hohem Datenaufkommen durchgeführt.

Die Photoelektronenemissionsexperimente dieser Arbeit wurden größtenteils am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) im Frühjahr 1986 durchgeführt. Hierbei wurde die Synchrotronstrahlung von dem Toroidgittermonochromator TGM3 [82L, 83B] dispergiert, dessen Photonenenergiebereich etwa 10 - 130 eV beträgt. Infolge höherer Beugungsordnungen läßt der TGM3 neben der nominal eingestellten Photonenenergie zusätzliche Beiträge vielfacher Energie passieren. Um die Folgen dieses zuweilen störenden Effekts zu vermeiden, wurden einige Experimente im Labor mithilfe einer differentiell gepumpten Helium-Entladungslampe durchgeführt, welche unpolarisiertes Licht der Photonenenergie 21.22 eV zur Verfügung stellt.

Zum Nachweis der Photoelektronen wurde ein energie- und winkelauflösender Elektronenanalysator von "Display"-Typ verwendet, den D. Rieger im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgebaut und ausführlich beschrieben hat [83R, 84R]. Die grundsätzliche Arbeitsweise dieses Analysators soll hier nur kurz erläutert werden. Rieger folgte dem von D. Eastman [80E, 82S] vorgeschlagenen und erstmals realisierten Konzept, allein mithilfe eines elliptischen Elektronenspiegels photoemittierte Elektronen auf einen Schirm abzubilden (EMDA: Ellipsoidal mirror display analyzer). Der Spiegel besitzt die Form eines Rotationsellipsoids und bildet seine beiden Brennpunkte in den jeweils anderen ab. In einem Fokus befindet sich die zu untersuchende Probe, im anderen die Austrittsblende des Systems. Die Energieauflösung erfolgt durch eine Hochpaß/Tiefpaß-Kombination. Der Elektronenspiegel wird hierbei als Tiefpaß eingesetzt, zwischen Austrittsblende und Schirm ist ein Hochpaß eingefügt. Abbildung 1.1. zeigt eine Aufsicht der Anordnung. Der Lichteinfall erfolgt schräg von unten in einem Winkel von 38° relativ zur Zeichenebene. Die konzentrisch um den Probenaufpunkt angebrachten Gitter (G_1, G_2) bilden eine Retardierungsstufe, vermöge der die nachzuweisenden Elektronen auf eine konstante Paßenergie E_p (typischerweise 10eV) beschleunigt oder verzögert werden. Die emittierten Photoelektronen werden im Raum zwischen dem elliptischen Gitter G_3 und dem elliptischen Spiegel durch ein Gegenfeld verzögert, so daß solche mit einer kinetischen Energie oberhalb eines Grenzwertes E_x absorbiert, alle übrigen jedoch reflektiert und auf die sich im zweiten Brennpunkt des Ellipsoids befindende Austrittsblende abgebildet werden. Dieses System wirkt daher als Tiefpaß. Der Hochpaß wird von einer sphärischen Gegenfeldanordnung (G_4, G_5, G_6) gebildet, welche um den Austrittsfokus zentriert ist und nur Elektronen einer kinetischen Energie oberhalb eines Schwellenwertes E_s passieren läßt. Der Vorteil dieses nachgeschalteten Hochpasses etwa gegenüber einem in die Retardierungsstufe integrierten Hochpaß besteht darin, daß am Tiefpaß entstehende Sekundärelektronen weitgehend ausgefiltert werden. Insgesamt ergibt sich ein Bandpaß-Energieanalysator der Breite $\Delta E = E_x - E_s$ in einem Akzeptanzkonus von etwa 88° . Zum Erhalt der Winkelinformation ist wesentlich, daß der Analysator großräumig feldfrei ist. Hierzu dienen die auf Erde liegenden Gitter G_2, G_3, G_4, G_5 und G_7 ,

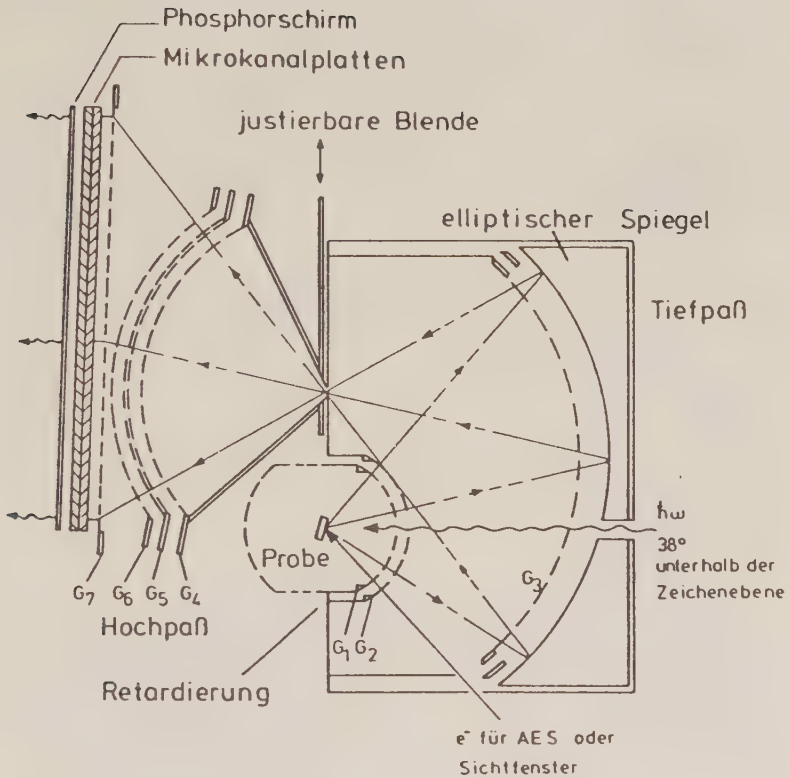


Abb. 1.1. "Display"-Elektronen-Analysator [84R]

Retardierung: sphärische Gitter G_1, G_2

Tiefpaß : rotationselliptischer Spiegel und Gitter G_3

Hochpaß: : sphärische Gitter G_4, G_5, G_6

Elektronen-
nachweis : zweistufige Mikrokanalplatten und Phosphor-
schirm

Potentiale : $U_{\text{Probe}} = U_1 - \Delta\phi$ (Austrittsarbeitsdifferenz
zwischen Probe und G_1)

$$U_2 = U_3 = U_4 = U_6 = U_7 = 0$$

$$U_{\text{spiegel}} = -E_r/e, \quad U_5 = -E_s/e$$

Zur Energieanalyse werden U_{Probe} und U_1 paral-
lel variiert.

zwischen Probe und Gitter G_1 zur Kompensation der Austrittsarbeitendifferenz eine konstante Spannung angelegt, wodurch auch hier Feldfreiheit gewährleistet wird. Magnetfelder werden durch eine doppelte μ -Metall-Ab-schirmung auf $\sim 1\%$ des Erdfeldes reduziert. Die Einstellung der Nach-weisenergie erfolgt über das Probenpotential, die an Tief- und Hochpaß anliegenden Spannungen bleiben hierbei unverändert. Bei einer Paßenergie von 10 eV lassen sich Energieauflösungen von $\Delta E \approx 300$ meV bei Nutzung des vollen Akzeptanzkonus erreichen.

Nach Passieren des Analysators werden die Photoelektronen durch eine zweistufige Mikrokanalplatte verstärkt und auf einem Phosphorschirm in Lichtpulse umgewandelt. Hierbei entspricht jedem Bildort (x,y) auf dem Schirm eine Emissionsrichtung im Akzeptanzkonus (gegeben durch Polarwinkel θ und Azimutalwinkel φ), der Zusammenhang läßt sich in Abhängigkeit der Probenorientierung (Drehwinkel α, β) eineindeutig beschreiben. Die Abbildungsfunktion $(x,y) = F_{\alpha, \beta}(\theta, \varphi)$ wurde von D. Rieger in analyti-scher Form angegeben [84R].

Die in Abbildung 1.2.a gezeigte Probenstellung definiert $\alpha = 0$ und $\beta = 0$ (Normalstellung). In dieser Position ergibt sich bei Verwendung von linear polarisierter Synchrotronstrahlung reine s-Polarisation, d.h. der $\vec{A}$ -Vektor liegt in der Probenoberfläche. Hierbei ermöglicht der Lichteinfallswinkel von 38° zur Probensenkrechten insbesondere, winkelaufgelöste Photoemissionsspektren in Normalenrichtung aufzunehmen. Für die Probennormalstellung zeigen Abbildung 1.2.b den Akzeptanzkonus des Analysators und Abbildung 1.2.c die Zuordnung von Emissionswinkeln zu Koordinaten auf dem Photoschirm. Eine Probendrehung um die y-Achse resultiert in einer Schrägstellung des $\vec{A}$ -Vektors relativ zur Probenoberfläche (gemischte sp-Polarisation). Abbildung 1.2.d zeigt ein Emissionswinkelnetz auf dem Phosphorschirm für einen Drehwinkel von 40° . Die Winkelauflösung des Analysators beträgt etwa 3° . Die Genauigkeit der Emissionswinkel wird durch die Justiergenauigkeit der Probe bestimmt und ist von gleicher Größenordnung.

Der "Display"-Analysator kann im winkelintegrierendem und winkelauflösendem Modus beschrieben werden. Das Datenverarbeitungssystem wurde von R.D. Schnell im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgebaut und ist in [84S,

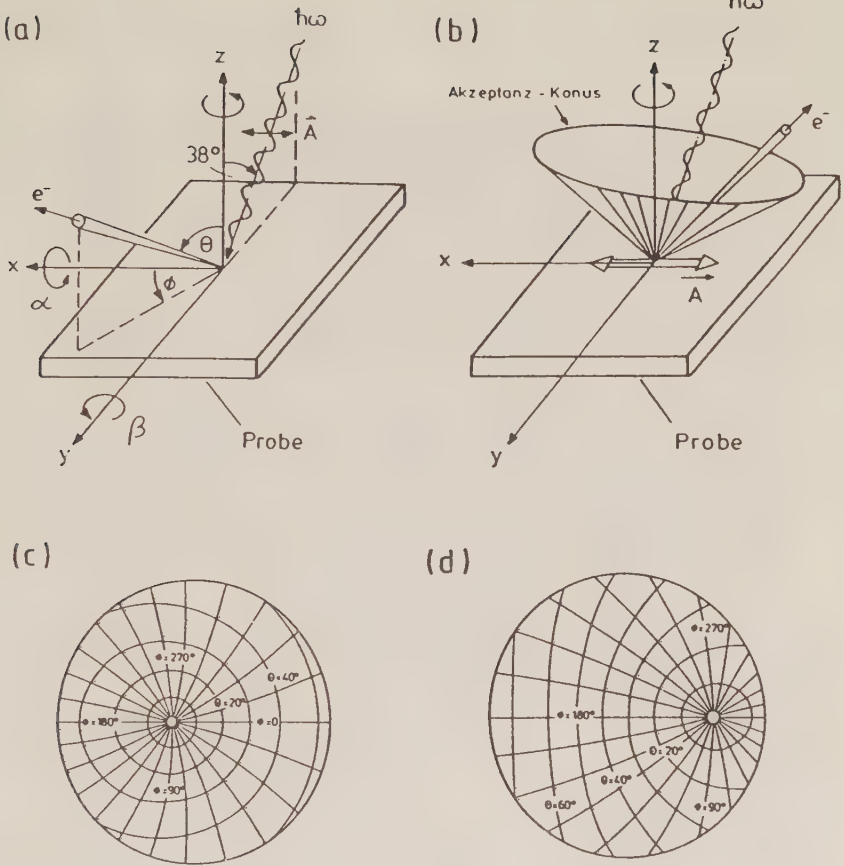


Abb. 1.2. (a) Probennormalstellung mit Winkeldefinitionen für Lichteinfall, Elektronenemission (θ, ϕ) und Probendrehungen (α, β) ; Normalstellung: $\alpha = 0$, $\beta = 0$, s-Polarisation bei Synchrotronstrahlung
[85S]
(b) Akzeptanz-Konus des Analysators bei Probennormalstellung
(c) Emissionswinkelnetz für Probennormalstellung
(d) Emissionswinkelnetz für $\beta = 40^\circ$

85S] im Detail beschrieben. Eine Übersicht über die Systemkomponenten zeigt Abbildung 1.3.

Im winkelintegrierenden Betrieb werden die Elektronenpulse am Phosphorschirm abgegriffen, verstärkt und mit herkömmlicher Zählelektronik behandelt. Dank des großen Akzeptanzkonus des Analysators werden eine echte Raumwinkelintegration vorgenommen und hohe Zählraten erzielt.

Im winkelauflösenden Modus wird die Intensitätsverteilung auf dem Phosphorschirm mit einer hochempfindlichen Videokamera aufgenommen. Das Kamerasignal wird von einem Echtzeit-Bildverarbeitungssystem digitalisiert, zwischengespeichert, aufsummiert und in einen Computer eingelesen. Auf diese Weise wird bei gegebener Analysatorenergie das gesamte Winkelverteilungsmuster (ADP: angular distribution pattern) simultan gemessen. Bei einem winkelauflösenden Photoemissionsexperiment wird typischerweise eine Serie solcher ADP's zu verschiedenen Energien aufgenommen. Als Resultat entsteht ein dreidimensionales Datenfeld $N(E, \theta, \varphi)$. Dieses kann zur weiteren Bearbeitung in zwei Richtungen ausgelesen werden. (Abbildung 1.4.a): Bei festgehaltenem Bildschirmaufpunkt entsprechend einer bestimmten Emissionsrichtung ($\theta = \text{konst}$, $\varphi = \text{konst}$) erhält man in $N(E, \theta = \text{konst}, \varphi = \text{konst})$ ein winkelaufgelöstes Energieverteilungsspektrum (AREDC: angle resolved energy distribution curve), was einer nulldimensionalen Messung mit einem herkömmlichen winkelauflösenden Elektronenanalysator gleichkommt (Abbildung 1.4.b). Zu festgehaltener Energie erhält man in $N(E = \text{konst}, \theta, \varphi)$ ein Winkelverteilungsmuster der entsprechenden Emission. Ein solches ADP muß nachbearbeitet werden, denn es ist stark von den Inhomogenitäten des Analysators geprägt, welche durch die unterschiedliche Projektion von Raumwinkelementen der Emission auf Flächenelemente des Schirms (Abbildung 1.2.), lokal unterschiedliche Transparenz der Gitter, Inhomogenität von Mikrokanalplatte und Phosphorschirm sowie lokal variierender Kameraempfindlichkeit bedingt sind. Diese Effekte können korrigiert werden, indem auf das ADP einer isotropen Emission (N) normiert wird. Auch der dem Dunkelstrom der Kamera entsprechende Beitrag (U) muß berücksichtigt, durch eine ceteris-paribus-Messung ohne Licht bestimmt und von den ADPs abgezogen werden. Als korrigiertes ADP betrachtet man daher

$$ADP_{\text{korrr}} = \frac{ADP - U}{N - U} \quad 1.1.)$$

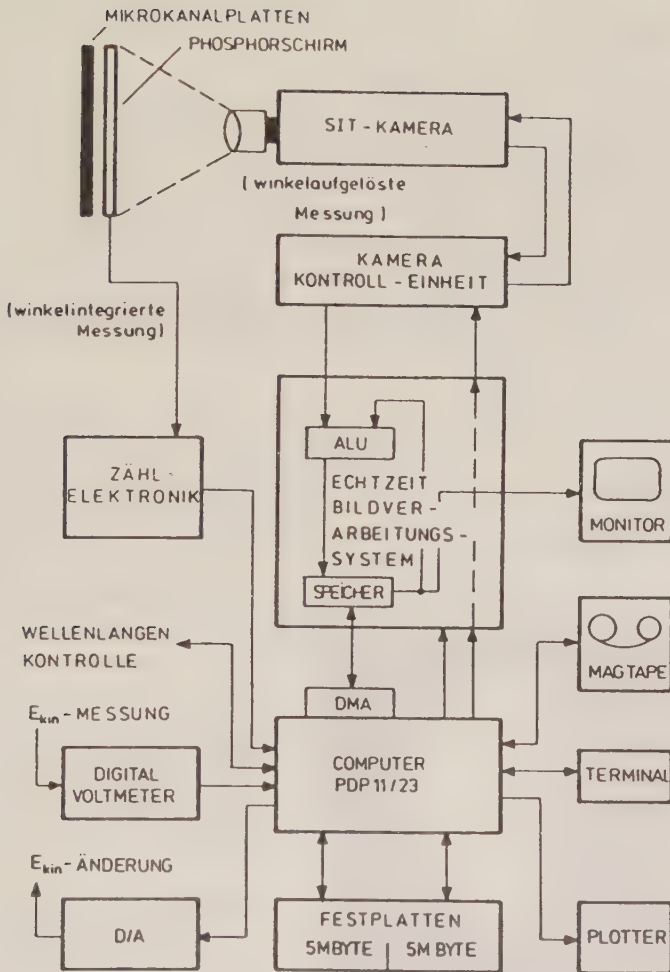
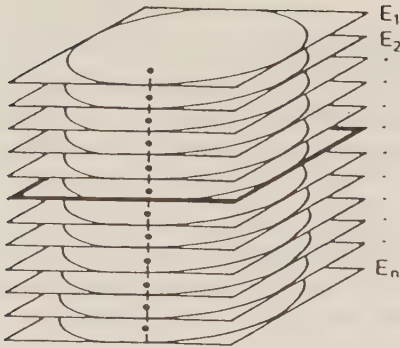
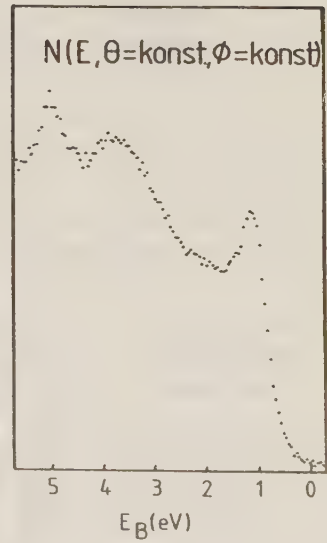


Abb. 1.3. Blockschaltbild des Datenverarbeitungssystems [85S]

(a) $N(E, \theta, \phi)$



(b) AREDC



(c) ADP

$N(E = \text{konst}, \theta, \phi)$

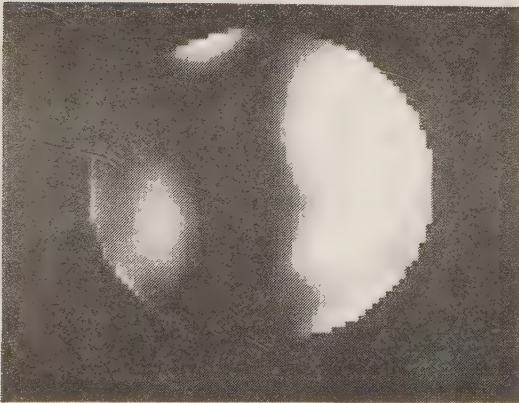


Abb. 1.4. Datenstruktur und -bearbeitung bei winkelaufgelöster Messung

(a) Dreidimensionales Datenfeld [85S]

(b) AREDC zu fester Emissionsrichtung

(c) ADP zu fester Energie

1.2. Ultrahochvakuum-System

Die Experimente wurden in einer durch ein Transfersystem verbundenen Drei-Kammer-UHV-Anlage durchgeführt. In einer Kammer wurden ausschließlich Photoemissionsexperimente vorgenommen, eine zweite diente der Probenreinigung sowie LEED- und AES-Untersuchungen. Die Schwefeladsorptionsprozesse erfolgten in einer separaten dritten Kammer.

Die experimentelle Untersuchung atomar wohldefinierter Oberflächen stellt starke Anforderungen an die Reinheit der Versuchsanordnung und ist nur in einem Ultrahochvakuum (UHV)-System möglich. Die zu untersuchenden Oberflächen haben in situ präpariert zu werden, wobei die einzelnen Präparationsprozesse in dem Maße räumlich separiert werden müssen, in welchem eine Kontamination des übrigen Systems zu vermeiden ist. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Schwefel-Präparationen ließen in dieser Hinsicht Sorgfalt geraten scheinen. Die Experimente wurden in einem UHV-System durchgeführt, welches aus drei untereinander mit Durchgangsventilen und einem Probentransfer-System verbundenen Rezipienten besteht. Abbildung 1.5. zeigt eine Übersicht der UHV-Anlage; die drei Rezipienten sind mit "Spektrometer-Kammer", "Präparationskammer" und "Schleuse" bezeichnet.

Die Spektrometer-Kammer dient ausschließlich der Durchführung von Photoemissionsexperimenten. Sie beinhaltet den "Display"-Elektronen-Analysator und ist mit einer Magnetfeld-Abschirmung aus hochpermeablem Material versehen. Aufgrund des vorgegebenen horizontalen Einfalls der Synchrotronstrahlung ist zur Realisation der in Abbildung 1.2. a gezeigten Probennormalstellung die gesamte Kammer um 38° geneigt. Der Basisdruck liegt im 10^{-11} Torr (10^{-9} Pa)-Bereich; der bei Messungen mit der differentiell gepumpten Helium-Entladungslampe auftretende geringfügige Anstieg des Helium-Partialdrucks ist für Versuchsdurchführung und Probenreinheit unerheblich.

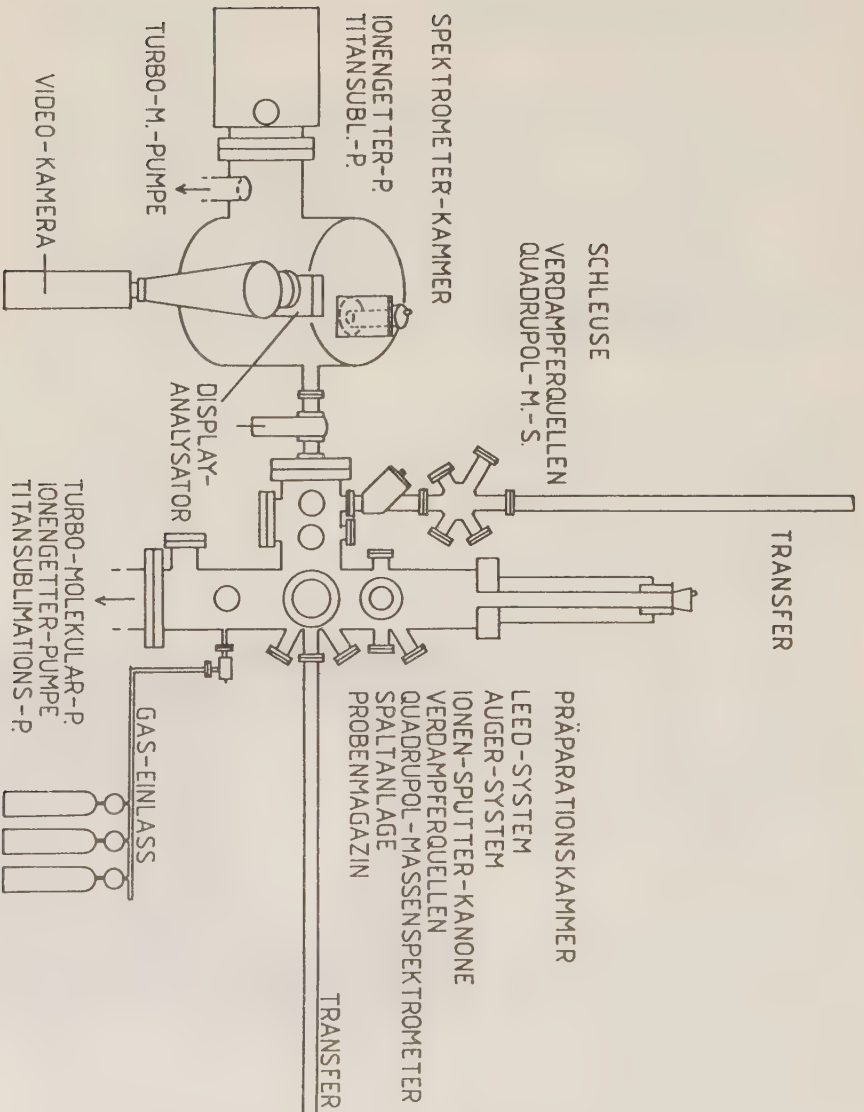


Abb. 1.5. Übersicht über Ultrahochvakuum-System

Die Präparationskammer ist das logistische Zentrum der UHV-Anlage. In einem Probenmagazin werden bis zu acht verschiedene Kristalle aufbewahrt. Mithilfe einer magnetisch gekoppelten Transferstange können die Proben auf die Manipulatoren der Präparationskammer und der Spektrometerkammer, auf die Transferstange der Schleuse, in das Probenmagazin sowie auf eine Kristall-Spalтанanlage übergeben werden. Eine detaillierte Beschreibung des Probenhalterungs- und Transfersystems ist in [83R1] gegeben. In der Kammer befinden sich ein Einlaßsystem für verschiedene Präparationsgase, eine Ionenkanone zur Probenreinigung durch Argon-Beschuß, einige Verdampfungsquellen und ein Quadrupol-Massenspektrometer. Ein Zylinderspiegel-Analysator ermöglicht vermöge hochauflösender Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eine genaue Kontrolle der Probenreinheit; die Oberflächenstruktur der Kristalle kann mithilfe eines LEED-Systems (low energy electron diffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen) charakterisiert werden. Der Basisdruck der Präparationskammer liegt im niederen 10^{-10} Torr-Bereich.

Der als "Schleuse" bezeichnete Rezipient besteht in einer kleinen Kammer günstigen Pumpquerschnitts, welche mit einem Manipulator, einem Quadrupol-Massenspektrometer, Verdampfungszellen und einem leistungsfähigen Pumpsystem ausgestattet und mit einer magnetisch gekoppelten Transferstange in das Probentransfersystem der Anlage integriert ist. Diese Kammer ermöglicht es, vakuumkritische Präparationsprozesse separat ohne Kontamination des Hauptsystems durchzuführen. Hauptsächlich zum Schutze der Analyseinstrumente der Präparationskammer und der sich im System befindenden Metallkristalle wurden alle Schwefel-Adsorptionsexperimente der vorliegenden Arbeit in diesem separaten Rezipienten durchgeführt, da Dämpfe elementaren Schwefels insbesondere auf Kupfer und Kupferlegierungen eine stark korrodisierende Wirkung ausüben. Der Druck innerhalb dieser Kammer liegt während des Standbetriebs der Schwefelzellen (vgl. Kap. 1.3.) im oberen 10^{-10} Torr-Bereich und steigt während eines typischen Schwefel-Adsorptionsexperimentes um etwa eine Größenordnung.

Ferner kann diese Kammer die Funktion einer Probenschleuse ausüben, mit deren Hilfe es möglich ist, in einem Arbeitsgang bis zu drei Kristalle ein- und auszuführen, ohne das Vakuum des Hauptsystems zu brechen. Die

Schleusenkammer kann ohne Beeinträchtigung der übrigen Anlage separat ausgeheizt werden; jedoch bereits nach einer Abpumpzeit von etwa 30 Minuten wird ein Druck von 10^{-7} Torr erreicht, bei dem der Einschleusprozess ohne Nachteil vorgenommen werden kann. Somit ist unter Verzicht auf die Nutzung der Kammer zu Präparationszwecken die überaus nützliche Möglichkeit eines kurzfristigen Probenwechsels gegeben.

1.3. Probenpräparation

Es wurden chemopolierete Germanium- und Silizium-Kristalle geringer Dotierung verwendet. Die Oberflächen wurden durch wiederholte Zyklen von Argon-Beschuß und Tempern gereinigt. Adsorption erfolgte in situ mithilfe eines Schwefel-Molekularstrahls; dieser entstand durch festkörperelektrolytische Zersetzung von Silbersulfid.

Zur Darstellung der Germanium- und Silizium (100)-Oberflächen wurden industriell gefertigte chemopolierete Kristallscheiben (Wacker-Chemie Burghausen) verwendet, diese sind laut Herstellerangaben mit einer Genauigkeit von 0.5° orientiert. Die Germanium-Vicinalfläche wurde aus einem Einkristall geschnitten, geschliffen und poliert. Die Flächennormale dieser Probe war um 6° von der (100)-Achse in einer (110)-Ebene geneigt, wobei die Orientierung mit einer Genauigkeit von 0.5° durch Laue-Aufnahmen bestimmt wurde. Die Kristalldotierung war in allen Fällen schwach (Ge(100): $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ n}$; Si(100) $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ p}$; Ge vicinal: nahezu intrinsisch), wodurch Bandverbiegungseffekte innerhalb der Austrittstiefe der Photoelektronen ($5 - 20 \text{ \AA}$) vernachlässigt werden konnten [75S, 83K]; so war beispielsweise bei Rumpfniveau-Spektroskopie-Experimenten keine Verbreiterung der Volumenemission beobachtbar [83H]. Die Kristalloberflächen wurden durch wiederholte Zyklen milden Argon-Ionen-Beschusses (Ge(100): 600 - 800 eV, Ge vicinal: 300 - 500 eV, Si(100): 800 - 1000 eV) und Heizens (Ge: 600 - 700° C, Si: -1000° C) gereinigt. In [84H] wird berichtet, daß solchermaßen präparierte Ge(100)-Oberflächen sich bezüglich ihrer LEED- und Photoelektronenemissionscharakteristiken nicht von mithilfe von Molekularstrahlepitaxie hergestellten Oberflächen unterscheiden. Die Germaniumkristalle wurden auf einem Keramikblock mit innenliegendem Wolfram-Glühfaden befestigt und durch Strahlung geheizt. Die zur Silizium-Präparation erforderlichen Temperaturen konnten mit diesem Verfahren nicht zuverlässig erreicht werden; daher wurden die Siliziumkristalle durch direkten Stromdurchfluß geheizt. Hierzu wurde eine

in Abbildung 1.6. gezeigte Wo-Si-Si(Kristall)-Si-Wo-Kontaktierung angebracht, um die zu untersuchenden Oberflächen nicht durch Strom-bedingten Materialtransport zu verunreinigen. Mit diesem Prinzip der Widerstandsheizung sind für Silizium Temperaturen bis zum Schmelzpunkt ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) erreichbar; oberhalb von etwa 1050°C treten Kristallschädigungen (Facettierungen [86H1]) als Folge von Sublimation und Elektromigration auf. Nach Ende des

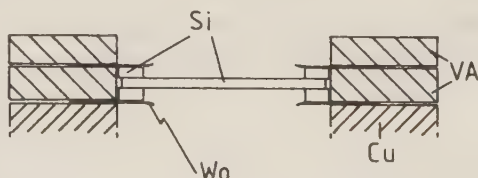


Abb. 1.6.: Probenkontaktierung bei Widerstandsheizung
(Seitenansicht)
(VA: Edelstahl)

Reinigungsprozesses betrug der Fremdstoffanteil der Oberfläche weniger als 1 % einer Monolage und bestand - falls vorhanden - hauptsächlich aus Kohlenstoff. Die (100)-Oberflächen von Si und Germanium sind ausführlich untersucht und beschrieben worden [z.B. 83K1, 83K2, 84H1, 84H2, 84M2]; ihre literaturbekannten Eigenschaften bezüglich LEED und Photoelektronenemission konnten routinemäßig reproduziert werden.

Zur Durchführung der Adsorptionsexperimente ist die Darstellung elementaren Schwefels erforderlich. Da dieser infolge seines hohen Dampfdruckes im UHV nicht in elementarer Form gehalten werden kann, muß er in situ aus einer Verbindung produziert werden. Hierzu wurde eine elektrochemische Zelle des Typs



aufgebaut [53W, 75H]. Bei geeignet gewählter Temperatur tritt nach Anlegen einer Spannung an die Zelle Ionenleitung in AgJ und Ag_2S ein, wodurch an der Platin-Anode elementarer Schwefel freigesetzt wird, der - überwiegend als S_2 - sublimiert. Bei zur Ionenleitfähigkeit notwendigen Temperaturen neigt Ag_2S zur Bildung von Silberabscheidungen, welche zu metalli-

schen Kurzschlüssen und bei Fehlen von AgJ zur Funktionsunfähigkeit der Zelle führen. AgJ hingegen ist ein ausgezeichneter Ionenleiter, wobei die Jodid-Ionen nahezu ortsfest, die Silber-Ionen leicht beweglich sind. Die AgJ-Schicht hat die Aufgabe, sicherzustellen, daß Stromfluß durch die Zelle an Ag-Transport und letztlich an Freisetzung von Schwefel gebunden ist.

Den Aufbau der elektrochemischen Zelle zeigt Abbildung 1.7. Eine Edelfeder preßt die Schichtfolge Ag-Kathode, AgJ-Tablette, Ag₂S-Tablette gegen einen als Anode fungierenden Platinbügel und garantiert die elektrische Kontaktierung. Diese Anordnung befindet sich in einem anodenseitig offenen heizbaren Quarzrohr. Ein an sich unscheinbares, für die Reinheit der Schwefeldarstellung jedoch wesentliches Konstruktionsmerkmal der Zelle besteht darin, daß keine Edelstahlteile starker Schwefelexposition ausgesetzt sind; denn Schwefel setzt den in Stahl gelösten oberflächennahen Kohlenstoff als Oxid frei. Wie auch zahlreiche anderen Sulfide ist Ag₂S hygroskopisch und gibt bei erhöhter Temperatur H₂O ab. Um diesen störenden Effekt zu erschöpfen, wird die Zelle stets auf ihrer Betriebstemperatur (200° C) gehalten. Bei dieser Temperatur ist eine Evaporation der Silbersalze ausgeschlossen, bei AES-Untersuchungen der bedampften Kristalle wurden nie Ag- oder J-Linien beobachtet. Bei 200° C beträgt die Zellspannung etwa 150 mV, zur Vermeidung einer unkontrollierten Entladung wird im Standbetrieb eine Spannung von 10 mV angelegt. Das Quarzrohr wird mit Wechselspannung geheizt, um das Auftreten zersetzend wirkender Felder zu vermeiden. Die Ag₂S- und AgJ-Tabletten wurden mithilfe einer hydraulischen Presse unter Vorvakuum (gegen größere Gaseinschlüsse) aus hochreinem Pulver gepresst. Bei der Wahl des Preßdrucks muß zwischen mechanischer Stabilität und Porosität der Tablette abgewogen werden. (Diese bestimmt die Entgasungsgeschwindigkeit und ist insofern von Bedeutung, als der Reinigungsprozess wegen thermischer Instabilität von Ag₂S [73B] nicht durch Aufheizen der Zelle weit über die Betriebstemperatur beschleunigt werden kann.) Als günstige Werte des Preßdrucks erwiesen sich 35 kp/cm² für AgJ und 25 kp/cm² für Ag₂S (10 kp/cm² $\approx$ 1 N/mm²). Während der Durchführung der Adsorptionsexperimente wird die zu belegende Kristalloberfläche der Zelle in wenigen Zentimetern Abstand gegenübergestellt. Da die Rate freigesetzten Schwefels direkt durch den zersetzenden Strom gegeben ist, kann

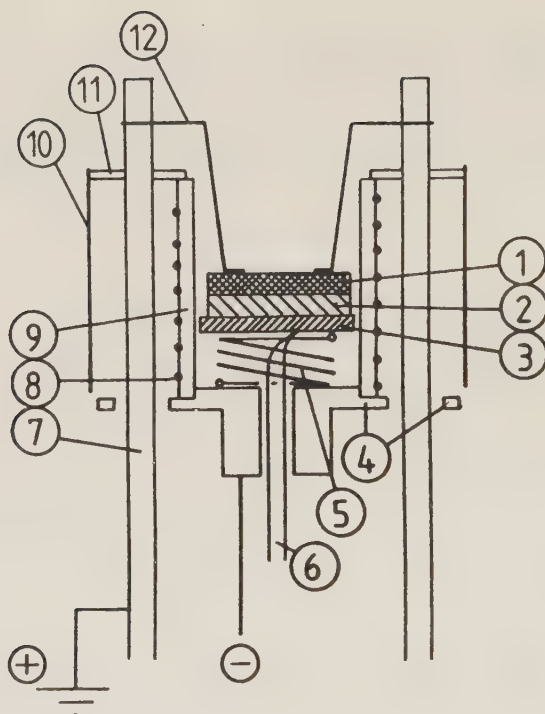


Abb. 1.7. Festkörperelektrolyse-Zelle zur Darstellung elementaren Schwefels

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1 Ag ₂ S-Tablette | 7 Trägerstab (VA) |
| 2 AgJ-Tablette | 8 Wo-Heizwendel |
| 3 Ag-Kathode | 9 Quarz-Rohr |
| 4 Bodenplatte (VA) | 10 Wo-Abschirmung |
| 5 Andruckfeder (VA) | 11 Abdeckplatte (VA) |
| 6 Thermoelement | 12 Pt-Anode |

(VA: Edelstahl)

mithilfe vereinfachender geometrischer Annahmen die Größenordnung der Exposition abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden typischerweise Expositionen von maximal 100 Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) gewählt.

2. Abschnitt: Schwefel-Adsorption auf Germanium(100)

- 2.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen
- 2.2. Ge3d-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie
- 2.3. Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie

2.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischen Elektronen

Das Adsorptionsverhalten von Schwefel auf Germanium(100) wird durch AES und LEED wie folgt charakterisiert: Die Adsorption sättigt nach wenigen Langmuir und führt zu einem (1×1)-LEED-Bild.

Während die wesentlichen Resultate dieser Arbeit aus Photoelektronen-emissionsexperimenten hervorgehen, bieten die stets vorbereitend und begleitend durchgeführten Untersuchungen zur Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: low energy electron diffraction) wichtige Informationen über die chemische Zusammensetzung und Struktur der betrachteten Oberflächen.

Die AES-Intensität der Schwefel-LMM-Emission von Ge(100)-Flächen erreicht einen Sättigungswert bereits nach einer Exposition von wenigen Langmuir dieser Intensitätswert ist im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200° C unabhängig von der Substrattemperatur während des Adsorptionsprozesses. Die so erhaltene Kristalloberfläche ist im Gegensatz zur reinen Oberfläche äußerst inert gegenüber Restgasadsorption und zeigt selbst nach einer Standzeit von mehreren Tagen im UHV nur geringe

Spuren von Oberflächenkontamination. Die Schwefeladsorption verursacht eine Strukturänderung der Ge(100)-Oberfläche, welche durch LEED sichtbar gemacht werden kann.

Abbildung 2.1. zeigt eine LEED-Aufnahme der reinen Ge(100)(2 × 1)-Oberfläche zur Primärenergie der Elektronen von 125 eV. Das (2 × 1)-Übergitter beruht auf einer Rekonstruktion der Oberflächenatome, welche gemäß heute herrschender Auffassung durch das in Abbildung 2.2. dargestellte Modell asymmetrischer Dimere beschrieben werden kann [79C, 83N]. Einige

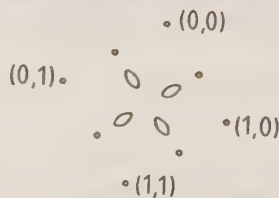
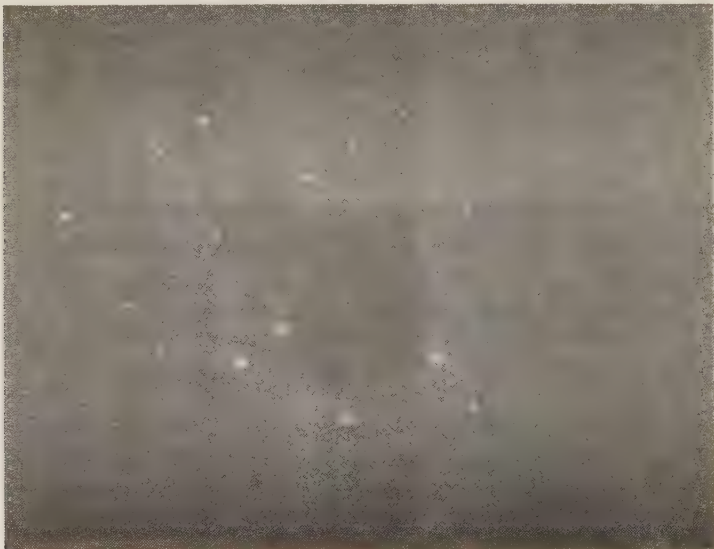
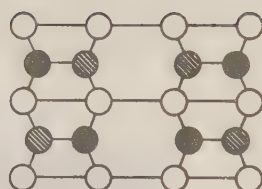
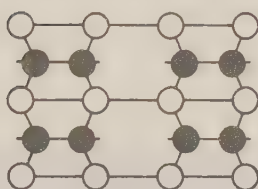
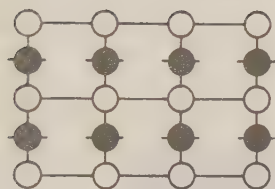


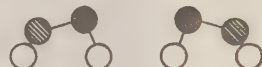
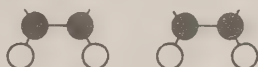
Abb. 2.1.: LEED-Aufnahme von Ge(100) (2 × 1) bei einer Elektronenprimärenergie von 125 eV. Das (2 × 1)-Übergitter erscheint infolge der Koexistenz verschieden orientierter Domänen in zwei Richtungen.

Ge(100)- OBERFLÄCHE

Aufsicht:



Seitenansicht:



unrekonstruiert

(2x1) - rekonstruiert
(symm. Dimere)

c(4x2) - rekonstruiert
(asymm. Dimere)

● erste Lage

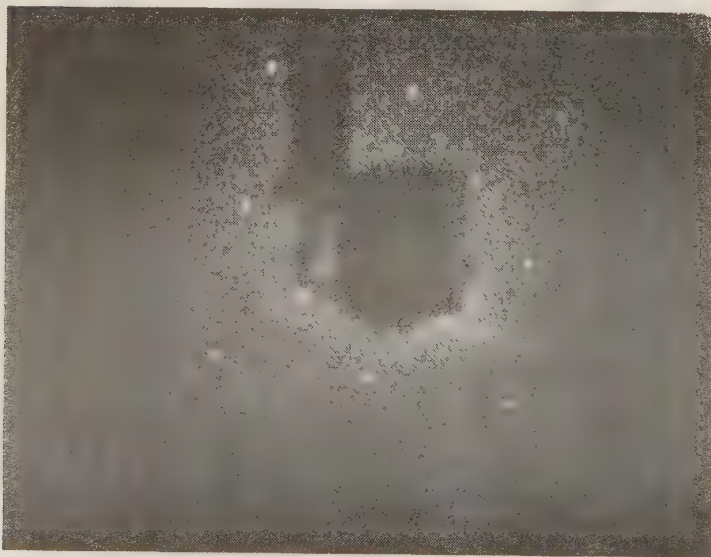
○ zweite Lage

Abb. 2.2. Schemazeichnungen der unrekonstruierten (1x1)-, der symmetrisch dimerisierten (2x1)- und der asymmetrisch dimerisierten c(4x2)-Ge(100)-Oberfläche.

Die geringfügige Relaxation der zweiten Atomlage [78A, 86C] ist aus Gründen der Vereinfachung nicht dargestellt.

Autoren [83M] jedoch favorisieren ein Modell symmetrischer Dimere; die von R.D. Schnell mit dem "Display"-Analysator durchgeführten Untersuchungen deuten auf eine Koexistenz asymmetrischer und symmetrischer Dimere hin [85S]. Die diesem Resultat zugrundeliegenden experimentellen Befunde wurden im Rahmen dieser Arbeit bestätigt (siehe hierzu Kap.2.2.). Die relative Orientierung der Einwärts-Auswärts-Relaxation der asymmetrischen Dimere untereinander durchläuft bei Abkühlung einen Ordnungs-Unordnungsübergang bei etwa 220 K [85K] und führt zu einer c(4x2)-Struktur, deren Spuren bei Raumtemperatur in der Gestalt diffuser Streifen an der Stelle der (4x2)-Übergitterreflexe sichtbar sind.

Abbildung 2.3. zeigt eine LEED-Aufnahme einer S-belegten Ge(100)-Oberfläche zur Primärenergie von 127 eV. Anhand des Fehlens der Überstruktur-Reflexe ist deutlich, daß die Übergitter-Periodizität der Oberfläche durch die Schwefel-Adsorption aufgehoben wird.



•(0,0)
•(0,1) •(1,0)
•(1,1)

Abb. 2.3. LEED-Aufnahme einer S-belegten Ge(100)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 127 eV.

2.2. Ge3d-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie

2.2.1. Grundlagen der Rumpfniveau-Photoemission

2.2.2. Oberflächenstöchiometrie vom S/Ge(100)(1×1)

2.2.3. Adsorptionsgeometrie von S/Ge(100(1×1)

2.2.1. Grundlagen der Rumpfniveau-Photoemission

Durch Variation der Photonenenergie kann die Oberflächenempfindlichkeit des Rumpfniveau-Photoelektronensignals optimiert werden. Rumpfniveau-Spektren enthalten Information in Form von energetischer Lage der Volumenemissionen sowie Bindungsenergieverschiebungen und relativen Intensitäten von Oberflächenemissionen. Diese ermöglicht Schlüsse auf Bandverbiegungen, Oxidationszustände und Oberflächenbelegungen.

Röntgenstrahlungsinduzierte Rumpfniveauelektronenspektroskopie (XPS: x-ray photoemission spectroscopy) wird schon seit langem zur Charakterisierung chemischer Bindungsverhältnisse in Molekülen und Festkörpern angewendet (ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis). Bei solchen Untersuchungen wurden in der Vergangenheit hauptsächlich die AlK_{α} - und MgK_{α} -Emissionslinien als Lichtquellen benutzt [78C, Band I, S.10]. Mit der Photonenenergie liegt die kinetische Energie und somit auch die Austrittstiefe der angeregten Elektronen fest. Insofern ist diese Technik für Oberflächenuntersuchungen ungeeignet, denn die hierzu notwendige Oberflächen sensitivität des Photoelektronensignals erforder-

dert eine Austrittstiefenminimierung durch optimale Wahl der Photonenenergie. Bei Oberflächenuntersuchungen ist daher die Verwendung von Synchrotronstrahlung angezeigt, wodurch ein Kontinuum an Photonenenergie zur Verfügung steht. Dennoch sei anerkannt, daß auch durch streifenenden Einfall die Oberflächen sensitivität von XPS soweit gesteigert werden kann, daß hiermit Oberflächenuntersuchungen möglich sind [78C1].

In Abbildung 2.4. ist der Zusammenhang zwischen Austrittstiefe und kinetischer Energie für Germanium gezeigt. Hiernach ist optimale Oberflächenempfindlichkeit im Elektronenenergiebereich von etwa 30 - 70 eV gegeben; mit 5 Å als unterer Abschätzung für die Austrittstiefe in diesem

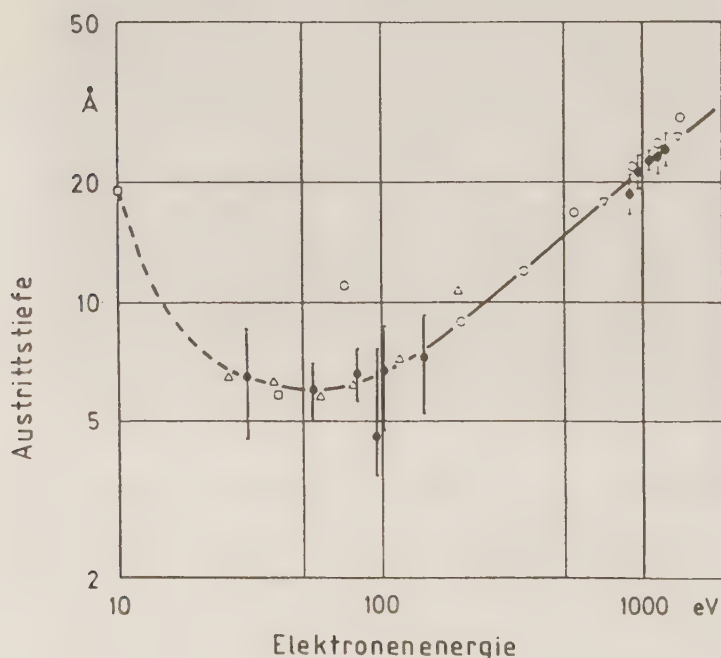


Abb. 2.4. Mittlere freie Weglänge für Elektronen in Germanium in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie [81G].

Bereich ergibt sich aus einem weiter unten dargestellten Extinktionsmodell (Gleichung 2.8.) als maximal erreichbares Verhältnis von Emission aus der ersten Atomlage zur Gesamtemission ein Wert von etwa 1 : 4 für Ge(100)-Oberflächen. Abbildung 2.5. illustriert die Photonenenergie-Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit. Gezeigt sind Spektren des Ge3d-Rumpfniveaus (Bindungsenergie $E_B \sim 30$ eV; andere Rumpfniveaus des Systems, z.B. Ge3p: $E_B \sim 125$ eV, S2p: $E_B \sim 160$ eV, werden aus Gründen experimenteller Zugänglichkeit nicht untersucht) bei Variation der Photonenenergie von Werten wenig oberhalb der Schwellenenergie der Emission bis zum Bereich maximaler Oberflächenempfindlichkeit. Die Spektren setzen sich aus Volumenbeitrag, Oberflächenbeitrag und Sekundärelektronen-Untergrund zusammen; aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung in $\text{Ge}3d_{3/2}$ und $\text{Ge}3d_{5/2}$ erscheinen alle Linien als Doubletten. Oberflächenempfindliche Ge3d-Rumpfniveau-Spektren wurden im Rahmen dieser Arbeit systematisch bei der Photonenenergie $h\nu = 60$ eV durchgeführt. Zur Auswertung von Rumpfniveau-Spektren werden zuerst die Beiträge von $\text{Ge}3d_{3/2}$ und Untergrund abgezogen (Abbildung 2.6.1). Bei der Spin-Bahn-Zerlegung werden die Spektren in zwei gleichförmige gegeneinander verschobene Anteile im Intensitätsverhältnis B aufgespalten:

$$\begin{aligned} I(E) &= I_{3/2}(E) + I_{5/2}(E) \\ &= B \cdot I_{5/2}(E - \Delta^{LS}) + I_{5/2}(E), \end{aligned} \quad (2.1.)$$

wobei der Betrag der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ^{LS} unabhängig durch eine volumenempfindliche Messung bestimmt werden kann. Das Intensitätsverhältnis B ist approximativ durch die Besetzungszahlen ($3d_{3/2}/3d_{5/2} = 2/3$) gegeben, kann jedoch aufgrund von Übergangsmatrix- und Endzustandseffekten geringfügig hiervon abweichen. Bei der numerischen Durchführung der Spin-Bahn-Zerlegung wird das Spektrum in Richtung steigender Bindungsenergien bearbeitet; eine falsche Parameterwahl führt daher zu Fehlausgleich und Oszillationen im Bereich höherer Bindungsenergien

Ge 3d RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

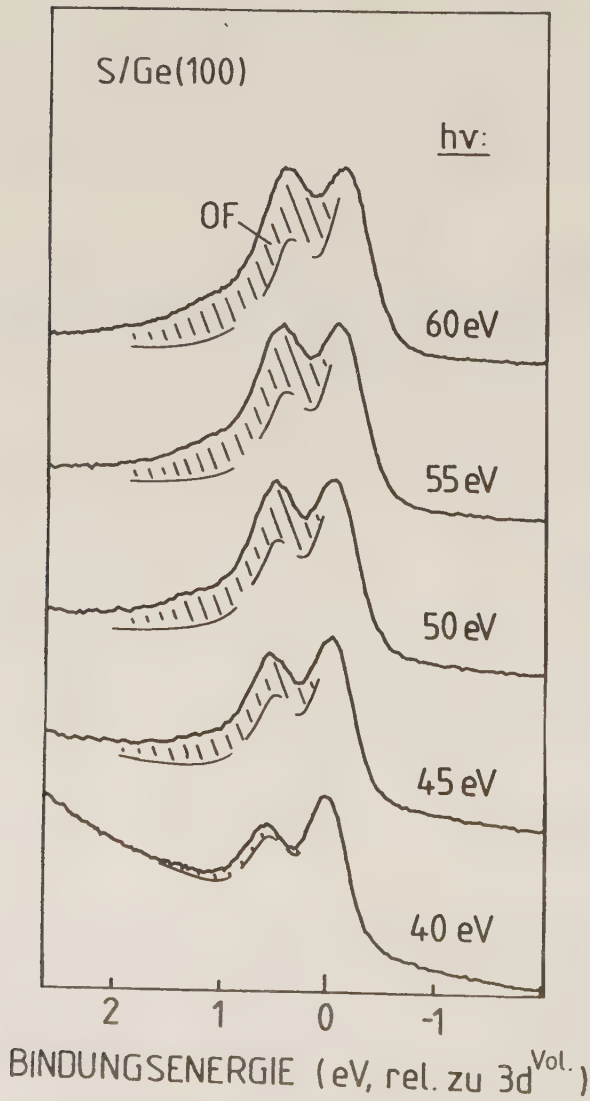


Abb. 2.5. Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit der Ge3d-Emission von der Photonenenergie. Zur Separation von Oberflächen- und Volumenanteil vgl. unten.

Ge 3d RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

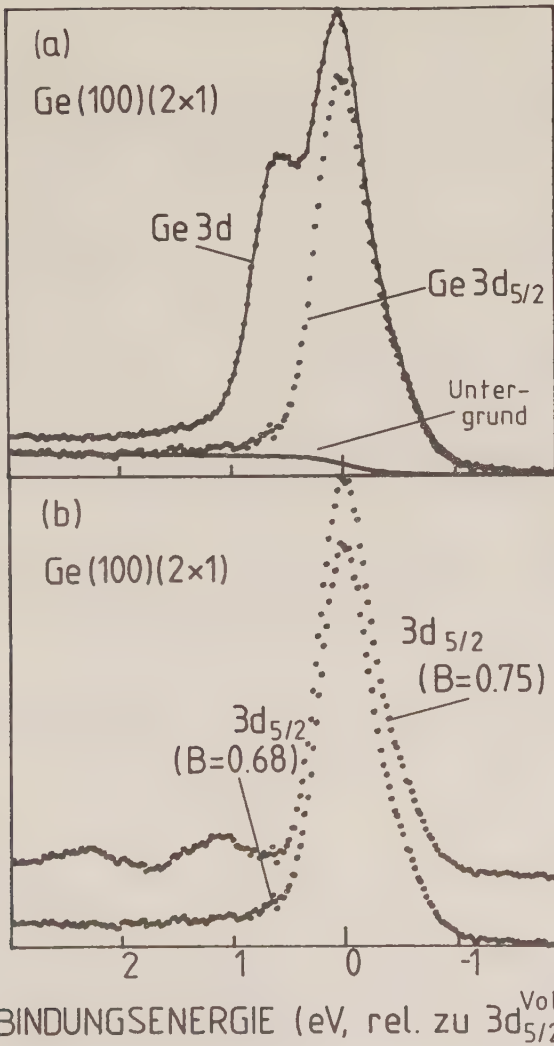


Abb. 2.6. Auswertung von Rumpfniveau-Spektren

- (a) Spin-Bahn-Zerlegung und Untergrundanpassung.
- (b) Richtig ($B = 0.68$) und falsch ($B = 0.75$) gewählter Parameter B bei Spin-Bahn-Zerlegung.

(Abbildung 2.6.b). Die beiden Parameter Δ^{LS} und B der Spin-Bahn-Zerlegung sind zuverlässig zu ermitteln; die resultierenden Werte ($\Delta^{LS} = 0.585 \pm 0.01$ eV, $B = 0.68 \pm 0.02$) stehen in guter Übereinstimmung mit [85S].

Der Sekundärelektronen-Untergrund setzt sich aus Beiträgen des Valenzbandes und des betrachteten Rumpfniveaus zusammen. Bei der Photonenenergie von $h\nu = 60$ eV ist der Beitrag des Valenzbandes geringfügig und kann durch eine Gerade angenähert werden. Die Form des Rumpfniveau-Beitrags kann in guter Approximation durch die Integralkurve des Spektrums als Funktion der Integrationsgrenze zu höherer Bindungsenergie beschrieben [82G, 85S] werden. Als Gesamtuntergrund wird eine Linearkombination beider Beiträge an die Spektren angepaßt.

Die nach Spin-Bahn-Zerlegung und Untergrundabzug erhaltenen Rumpfniveau-Spektren können in Volumen- und Oberflächenemissionen aufgeteilt und interpretiert werden. Sie enthalten folgende Informationen:

1. Energetische Lage der Volumenemission,
2. Energetische Verschiebung der Oberflächenemission(en) relativ zur Volumenemission,
3. Intensität der Oberflächenemission(en).

Eine Reihe von Metall- und Halbleiter-Oberflächen ist in den letzten Jahren mithilfe von Rumpfniveau-Spektroskopie untersucht worden [Übersichtsartikel: 82E, 83S, 83K2, 85S1; außerdem beispielsweise 85S2, 86H, 86L, 86R], ferner existieren einige theoretische oder semiempirische Modelle zur Beschreibung energetischer Verschiebungen insbesondere bei Metallen [78C Band 1, S.63ff; 82E; 83K2 Band 2, S.225ff; 85K1].

Energielage der Volumenemission

Die energetische Lage der Volumenemission von Halbleiterkristallen gibt Auskunft über oberflächennahe Bandverbiegung und bietet eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum; da Volumen- und Oberflächenrumpfniveaumission leicht separierbar sind, ist diese Methode entsprechenden Valenzbandmessungen vorzuziehen [83H] und wird auch in dieser Arbeit angewendet (Kap. 2.3.2).

Energieverschiebung von Oberflächenemissionen

Die experimentell bestimmte Energie-Verschiebung ΔE_B einer Oberflächenemission (OF) relativ zur Volumenemission (V) ist gegeben durch:

$$\Delta E_B = (E^{OF}(n_R - 1) - E^{OF}(n_R)) - (E^V(n_R - 1) - E^V(n_R)) \quad , \quad (2.2.)$$

wobei $E^{OF,V}(n_R)$ die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit der Zahl der Rumpfniveauelektronen des von der Anregung betroffenen Oberflächen- oder Volumenatoms bezeichnet [78C Band 1, S.64]. Die gemessene Gesamtverschiebung läßt sich formal in Energieverschiebungen des Anfangszustandes ΔE^a und des Endzustandes ΔE^e des Photoemissionsprozesses aufteilen:

$$\Delta E_B = \Delta E^a + \Delta E^e \quad (2.3.)$$

Die Energiedifferenz ΔE^a wird durch verschiedene elektrostatische Potentiale an den Orten der Rumpfniveaus hervorgerufen, welche durch unterschiedliche Konfiguration, Koordination und chemische Bindung der Atome bedingt sind. ΔE^e wird durch die unterschiedliche Abschirmung des Photoelektronenlochs durch die übrigen Elektronen des Systems verursacht. Solche Relaxationseffekte sind insbesondere bei Metallen relevant und können durchaus von gleicher Größenordnung wie ΔE^a sein [82S1]. Bei Halbleitern jedoch ist aufgrund großer Abschirmmlängen der Beitrag

ΔE^a zu ΔE_B führend [82E]. Dieser kann in einen kurzreichweitigen intraatomaren und einen langreichweitigen Teil aufgespalten werden:

$$\Delta E^a = \Delta E^{\Delta q} + \Delta E^{\text{Mad}} \quad (2.4.)$$

Der langreichweitige Beitrag ΔE^{Mad} resultiert aus dem elektrostatischen Potential der übrigen Atomrümpfe und ihrer Elektronen und entspricht unterschiedlicher Madelung-Energien an der Oberfläche und im Volumen [81W]. Dieser Beitrag ist insbesondere bei polaren Halbleitern von Bedeutung [81W, 86M]. Der kurzreichweitige Beitrag $\Delta E^{\Delta q}$ wird durch unterschiedliche Valenzladungen der jeweils angeregten Atome beispielsweise infolge eines Ladungstransfers zu Nachbaratomen bedingt. Bei der Chemisorption von Nichtmetallen auf Oberflächen homöopolarer Halbleiter werden im Falle der Koexistenz verschiedener Bindungszustände stets etwa äquidistante Bindungsenergieverschiebungen beobachtet [83H1, 84L, 84M, 84M1, 85H, 85S2, 86S, 86T]. Diese werden unmittelbar auf die chemische Umgebung der angeregten Atome zurückgeführt und die verschiedenen Emissionen formal mit unterschiedlichen Oxidationsstufen der Atome identifiziert. In guter Approximation ist es im Rahmen dieser Systeme also möglich, ΔE_B durch $\Delta E^{\Delta q}$ zu beschreiben. Dieses Konzept ist insbesondere auf ungeordnete, heterogene Systeme anwendbar, da im Gegensatz zur winkelauflösenden Valenzbandspektroskopie keine langreichweitige Ordnung des betrachteten Systems erforderlich ist. Der Einfluß lokal unterschiedlicher Konfiguration auf die Bindungsenergie kann hierbei zu Linienverbreiterung der einzelnen Oxidationsstufen führen [79G, 79G1, 82L1].

Intensitätsverhältnisse

Die mit dem "Display"-Elektronenanalysator im winkelintegrierenden Modus gemessenen Intensitätsverhältnisse zwischen Oberflächen- und Volumenemission erlauben eine einfache Interpretation. Während die Emissionsintensitäten bei winkelaufgelösten Messungen insbesondere durch Beugungseffekte

[78K, 79K, 79M, 81T, 82T, 83O] kompliziert werden, sind sie bei Integration über einen großen Emissionswinkel von solchen Effekten unabhängig und allein durch Oberflächengeometrie und die Austrittstiefe der Photoelektronen bestimmt [82E]. Die dank des großen Akzeptanzkonus des Display-Analysators ermöglichte Winkelintegration bietet daher eine wesentliche Interpretationshilfe bei der Auswertung von Rumpfniveauspektren und trägt daher unmittelbar sowie mittelbar über hohe Zählraten zur besonderen Eignung dieses Analysatortyps zu Rumpfniveau-Photoelektronenspektroskopie bei.

Im Kristallvolumen angeregte Photoelektronen unterliegen inelastischen Streuprozessen. Bezeichnet λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so erfährt die ungestreute Emission aus der Kristalltiefe z eine zu $e^{-z/\lambda}$ proportionale Abschwächung bei senkrechtem Austritt aus dem Kristall. Da die Eindringtiefe des Lichtes erheblich größer als die Austrittstiefe der Elektronen ist, kann eine tiefenunabhängige Anregungswahrscheinlichkeit des Photoemissionsprozesses angenommen werden.

Im Modell diskreter Atomlagen [82E, 83M] wird die Emission I_n der n -ten Lage durch die darüberliegenden $(n-1)$ Lagen geschwächt:

$$I_n = I_1 [e^{-d_1/\lambda}]^{n-1}, \quad (2.5.)$$

wobei d_1 den Schichtabstand senkrecht zur Oberfläche bezeichnet (Ge(100): $d_1 = 1.42 \text{ \AA}$). Die Gesamtemission I_{tot} ergibt sich durch Summation:

$$\begin{aligned} I_{\text{tot}} &= \sum_{n=1}^{\infty} I_n = I_1 \cdot \sum_{n'=0}^{\infty} [e^{-d_1/\lambda}]^{n'} \\ &= I_1 (1 - e^{-d_1/\lambda})^{-1}. \end{aligned} \quad (2.6.)$$

Die Emission I^θ eines Bruchteils $(0 \leq \theta \leq 1)$ der ersten Atomlage ist gegeben durch

$$I^\theta = \theta \cdot I_1. \quad (2.7.)$$

Hiermit erhält man für das Intensitätsverhältnis $R = I^\theta / I_{\text{tot}}$:

$$R = \theta(1 - e^{-d_1/\lambda}) \quad (2.8.)$$

Im Rahmen dieses Modells ist für Emission aus der ersten Lage ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad θ und Intensitätsverhältnis R gegeben, wobei der Proportionalitätsfaktor nur von Schichtabstand und Elektronenaustrittstiefe abhängig ist. Sind diese Größen bekannt, so ermöglicht Gleichung (2.8.) die quantitative Bestimmung einer durch Bindungsenergieverschiebung ausgezeichneten Spezies von Oberflächenatomen. Anhand eines solchen Merkmals können beispielsweise unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionsmodelle experimentell geprüft werden [80H, 83M, 85S, 85S2]. Numerische Werte der Austrittstiefe λ sind nur mit hoher Ungenauigkeit publiziert [81G]. Daher ist es erforderlich, durch Referenzmessungen an einer bekannten Oberfläche die Austrittstiefe unabhängig zu bestimmen und auf diese Weise die in Gleichung (2.8.) gegebene Beziehung zwischen Intensitätsverhältnis und Bedeckungsgrad zu "eichen". Als wesentliche Annahme geht hierbei ein, daß eine etwaige Adsorbatschicht keinen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis R ausübt, das heißt durch das Adsorbat keine bezüglich Oberflächen- und Volumenemission selektive Extinktion erfolgt. Diese Annahme führt bei Adsorption von Chlor und Brom auf Germanium zu konsistenten Resultaten [85S]; wie gezeigt werden wird, ordnet sich das System Schwefel auf Germanium(100) hierin ein.

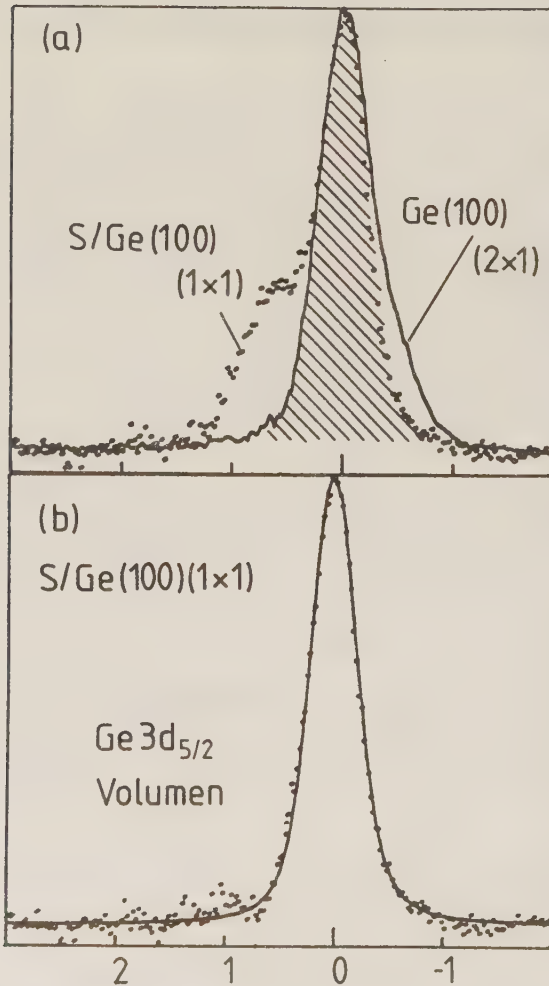
Anstelle des Modells diskreter Atomlagen kann auch ein Kontinuumsmodell (räumlich homogene Emission) betrachtet und der Einfluß erhöhter Austrittslängen bei schräger Emission einbezogen werden. Diesbezügliche Betrachtungen [85S] ergaben unter Berücksichtigung der Geometrie des Display-Analysators Korrekturen des Zusammenhanges zwischen R und θ in der Größenordnung von 3 %; diese liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit für R .

2.2.2. Oberflächenstöchiometrie von S/Ge(100)(1 × 1)

Aus der Intensität der Oberflächenemission von Ge3d-Spektren wird anhand von Referenzmessungen an Ge(100)(2 × 1) geschlossen, daß die volle erste Germaniumlage von S/Ge(100)(1 × 1) bezüglich ihrer Bindungsenergie homogen ist. Der zugehörige Oxidationszustand wird durch die Beobachtung verschiedener Oxidationsstufen an einer Vicinalfläche zu 2+ entsprechend der Bedeckung von einem Schwefelatom pro Germanium-Oberflächenatom bestimmt.

Zur Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie von S/Ge(100)(1 × 1) ist eine quantitative Auswertung der Rumpfniveau-Photoemissions-Spektren erforderlich. Hierzu werden nach der in zuvor beschriebenen Weise durchgeführten Spin-Bahn-Zerlegung und erfolgtem Untergrundabzug erhaltene Ge3d_{5/2}-Spektren betrachtet. Abbildung 2.7.a zeigt Spektren der reinen und Schwefel-bedeckten Oberfläche. Als Bezugspunkt der Energieskala ist die in volumenempfindlichem Modus (hν = 45 eV) gemessene Bindungsenergie der 3d_{5/2}-Emission gewählt, die Intensitäten sind auf Maximum normiert. Von Ge(100)(2 × 1) ist bekannt [83M, 85S2], daß zusätzlich zur Volumenemission eine um etwa 0.4 eV zu geringerer Bindungsenergie verschobene Oberflächenemission auftritt, welche in Gestalt der rechtsseitigen Verbreiterung der Gesamtemission sichtbar ist. Das Spektrum von S/Ge(100)(1 × 1) dagegen zeigt eine linksseitige Verbreiterung, was auf eine Oberflächenemission aus Zuständen höherer Bindungsenergie zurückzuführen ist. Die jeweils steileren, da nicht durch Oberflächenemission gestörten Flanken der beiden Spektren umschließen eine symmetrische, in Abbildung 2.7.a schraffierte Fläche. Dies kann als sehr gute Beschreibung der Volumenemissionslinie angesehen und durch eine Voigt-Kurve (Faltung einer Lorentz-Kurve entsprechend der intrinsischen durch Lebensdauer bedingten Breite und einer Gauß-Kurve entsprechend der Analysator- und Monochromatorauflösung sowie Inhomogenitäten der Oberfläche

Ge 3d_{5/2} RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



BINDUNGSENERGIE (eV, rel. zu 3d_{5/2}^{Vol.})

Abb. 2.7.

- (a) Ge 3d_{5/2} Spektren von Ge(100) (2 × 1) (—) und S/Ge(100) (1 × 1) (...).
- (b) Ge 3d_{5/2} Spektrum von S/Ge(100) (1 × 1) nach Zerlegung in Volumen- und Oberflächenanteil gleicher Gestalt und Abzug des Oberflächenanteils (...) sowie Anpassungskurve (—) an schraffierte Fläche in (a).

[85S2, 86M1]) angepaßt werden. Die Symmetrie der Kurvenform ist typisch für Rumpfniveau-Emissionen aus Halbleitern [83M, 84H3, 85S2, 86M1] und steht im Gegensatz zu Rumpfniveau-Spektren von Metallen, die aufgrund inelastischer Vielteilchen-Effekte durch asymmetrische Doniach-Šunjić-Kurven beschrieben werden [70D, 86L]. Die Anpassung an die schraffierte Fläche in Abbildung 2.7.a ergibt eine Lorentz-Breite von 190 meV in Übereinstimmung mit [83M, 84M2, 86S] und eine Gauß-Breite von 390 meV (beide Angaben bezeichnen volle Halbwertsbreiten); die hieraus resultierende Kurve ist in Abbildung 2.7.b durchgezogen dargestellt. Die Oberflächenemission von Ge(100)(2 × 1) aus Zuständen geringerer Bindungsenergie kann durch eine Kurve gleicher Form wie die Volumenlinie angepaßt werden (siehe unten oder [85S]). Um eine entsprechende Aussage für S/Ge(100)(1 × 1) zu zeigen, wird das Spektrum in zwei gleichförmige Anteile aufgespalten:

$$I(\text{Ge}3d_{5/2}) = r \cdot I_v(E - \Delta E_B) + I_v(E) \quad (2.9.)$$

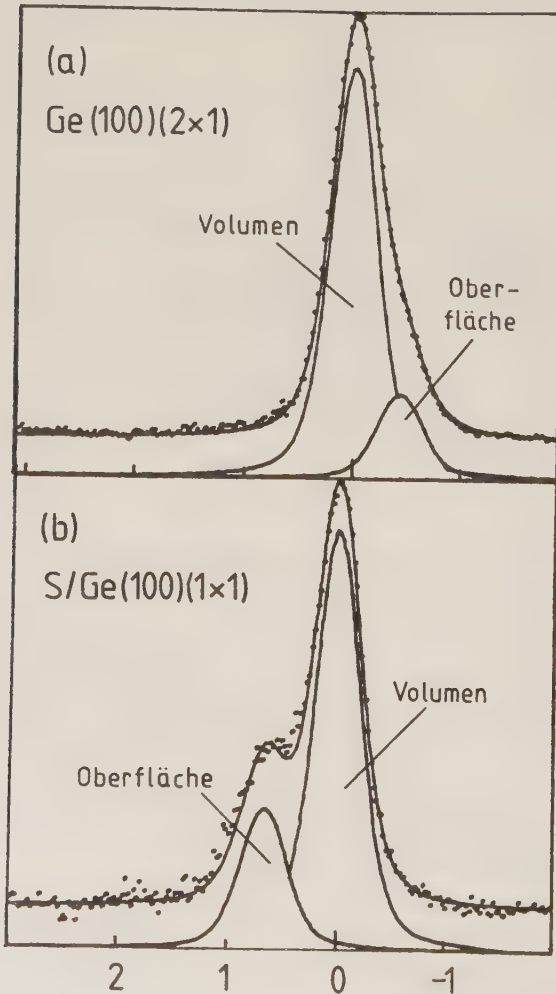
Man beachte die formale Analogie zu Gleichung (2.1.). Das sich bei $r = 0.33$ und $\Delta E_B = 0.665$ eV ergebende Resultat für $I_v(E)$ ist in Abbildung (2.7.b) punktiert dargestellt. Die Übereinstimmung mit der durch Anpassung an die schraffierte Fläche bestimmten Volumenlinie zeigt die Erfüllbarkeit des Ansatzes in Gleichung (2.9.); insbesondere kann die Oberflächenemission in der Form $r \cdot I_v(E - \Delta E_B)$ und somit durch eine volumenlinienähnliche Kurve beschrieben werden. Mit dieser solchermaßen bestimmten und bestätigten Volumenlinie werden alle weiteren $\text{Ge}3d_{5/2}$ -Rumpfniveau-Spektren angepaßt.

Abbildung 2.8. zeigt Anpassungen an die $\text{Ge}3d_{5/2}$ -Spektren von Ge(100)(2 × 1) und S/Ge(100)(1 × 1). Die jeweils verbleibenden zwei Parameter (Bindungsenergieverschiebung ΔE_B und Intensitätsverhältnis $R = I^{\text{OF}}/I_{\text{tot}}$) sind zuverlässig zu bestimmen. Sie ergeben sich zu

(a) Ge(100)(2 × 1): $\Delta E_B = -0.44 \pm 0.01$ eV ; $R = 0.16 \pm 0.015$,

(b) S/Ge(100)(1 × 1): $\Delta E_B = 0.665 \pm 0.01$ eV ; $R = 0.25 \pm 0.015$.

Ge $3d_{5/2}$ RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



BINDUNGSENERGIE (eV, rel. zu $3d_{5/2}^{\text{Vol.}}$)

Abb. 2.8. Experimentelle und angepasste $\text{Ge}3d_{5/2}$ -
Rumpfniveau-Spektren für

(a) $\text{Ge}(100)(2 \times 1)$,

(b) $\text{S/Ge}(100)(1 \times 1)$.

Die Anpassung für S/Ge(100)(1×1) entspricht mit $\Delta E_B = \Delta e_B$ und

$R = r/(1+r)$ der oben in Gleichung (2.9.) vorgenommenen Zerlegung. Die dieser Emission entsprechende Bedeckung in Anteilen der ersten Atomlage soll nun mithilfe von Gleichung (2.8.) ermittelt werden. Für Ge(100)(2×1) wurde die der zu geringerer Bindungsenergie verschobenen Emission entsprechende Bedeckung zu $\theta = 0.62 \pm 0.05$ bestimmt [85S]; die dafür erforderliche Eichung für $\theta = 1$ wurde durch Vergleich mit einer Chlor-gesättigten Oberfläche (Cl/Ge(100)(2×1)) erzielt. Unter Verwendung dieses Wertes von θ für die reine Oberfläche und $R = 0.16$ aus eigener Messung ergibt sich aus Gleichung (2.8.)

$R/\theta = (1 - \exp(-d_1/\lambda)) = 0.26 \pm 0.03$ und hieraus $\lambda = 4.7 \pm 0.7 \text{ \AA}$ und

$\theta = 0.96 \pm 0.13$ für S/Ge(100)(1×1). Somit kann angenommen werden, daß die volle erste Ge-Atomlage ($\theta = 1$) zur verschobenen Oberflächenemission von S/Ge(100)(1×1) beiträgt. Mithilfe dieser Annahme kann die Bestimmung der Austrittstiefe zu $\lambda = 4.95 \pm 0.35 \text{ \AA}$ verbessert werden. Eine Berücksichtigung der sich aus der Einbeziehung schräger Emission ergebenden Korrektur (vergleiche S. 32) führt zu einer Erhöhung des Wertes für λ um 3 % auf $\lambda = 5.1 \pm 0.35 \text{ \AA}$ für eine Endzustandsenergie von etwa 30 eV [85S2]. Dieses Resultat liegt im Bereich früher publizierter Ergebnisse [81G und Abbildung 2.4. oben].

Wie soeben gezeigt wurde, trägt bei S/Ge(100)(1×1) die volle erste Lage von Ge-Atomen zur um $\Delta E_B = 0.665 \text{ eV}$ verschobenen Emission bei und ist

daher im gleichen Oxidationszustand. Nun wird dieser und damit die ihm entsprechende Schwefel-Bedeckung bestimmt. Wie Betrachtungen der Volumenchemie zeigen, ist Schwefel in der Lage, Germanium bis zur Stufe 4+ entsprechend GeS_2 zu oxidieren, jedoch treten auch tiefere Oxidationsstufen (2+ in GeS) auf [53G, 71H, 83M1]. Von den Chalkogen-Germanium-Oberflächenreaktionen ist bisher einzig das System Sauerstoff/Germanium [62G, 86S] untersucht. Hierbei wurden in Obereinstimmung mit analogen Resultaten für Sauerstoff/Silizium [79G, 83H1, 84H3, 86T] alle vier Oxidationsstufen (1+, ..., 4+) nachgewiesen. Aufgrund der Zweiwertigkeit von Schwefel, des Umstandes, daß jedes Ge-Atom der unrekonstruierten Oberfläche zwei gebrochene Bindungen besitzt (vergleiche Abbildung 2.2. oben) und des (1×1)-LEED-Bilds kann man eine Belegung von einem Schwe-

fel-Atom pro Germanium-Oberflächenatom erwarten, welches hiernach sich im Oxidationszustand $2+$ befindet. Dieses kann allein mithilfe von Rumpfniveau-Spektroskopie gezeigt werden, indem auch die anderen Oxidationsstufen nachgewiesen werden. Da das Auftreten der anderen Oxidationsstufen insbesondere an Defekten zu erwarten ist, ist diesbezüglich die Untersuchung einer definiert defektreichen Oberfläche aussichtsreich [84M1]. Es wurde eine um 6° geneigte Oberfläche ("Vicinalfläche"), entsprechend einer Stufendichte von etwa 10 %, untersucht (zur genauen Orientierung der Vicinalfläche siehe Kap. 1.3.). Abbildung 2.9. zeigt die unbearbeiteten Ge3d-Spektren dieser Fläche und einer glatten Oberfläche nach Schwefel-Adsorption. Der direkte Vergleich zeigt zusätzliche Emission von der defektreichen Fläche im Bereich höherer Bindungsenergie. Da diese Emission offenbar höheren Oxidationszuständen als denen der glatten Oberfläche zuzuordnen ist, kann die erste Ge-Lage von S/Ge(100)(1×1) nicht zur höchstmöglichen Stufe ($4+$) oxidiert sein.

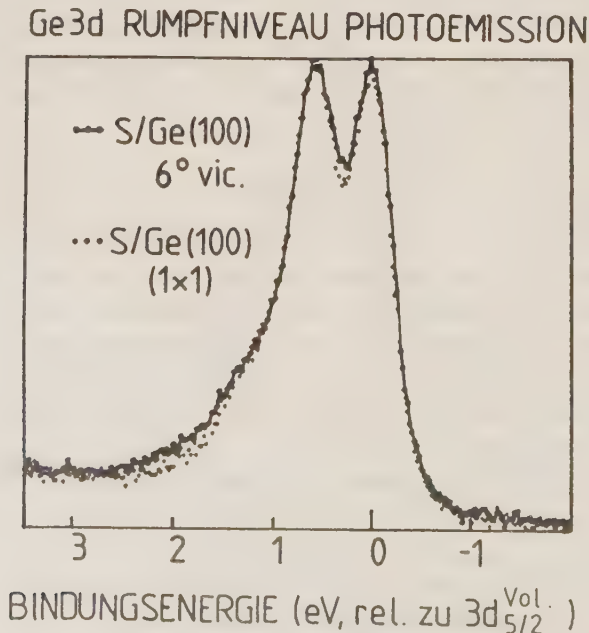
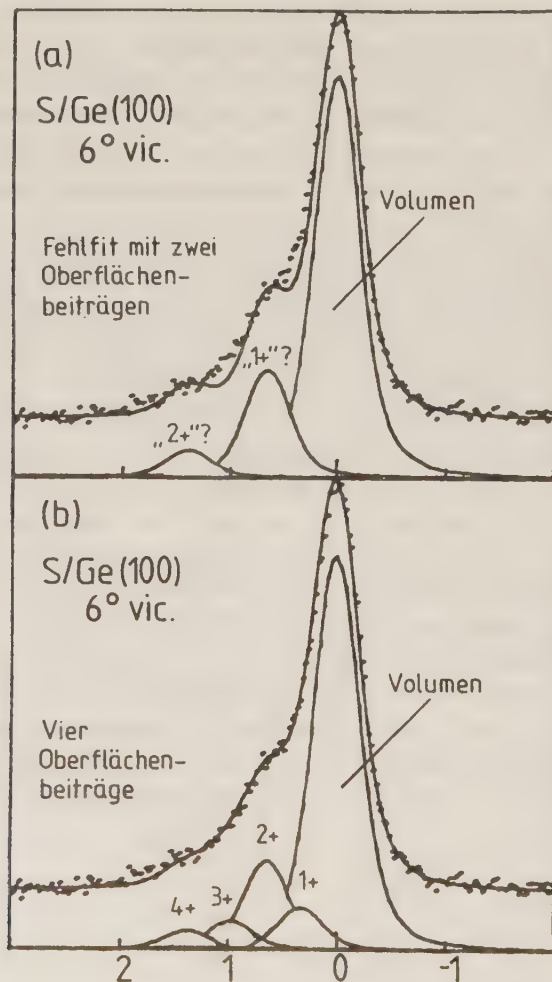


Abb. 2.9. Ge3d-Rumpfniveau-Spektren einer 6° gestuften (defektreichen) und einer glatten Oberfläche nach Schwefel-Adsorption

Wie in Kapitel 2.2.1. dargelegt, führen unterschiedliche Oxidationszustände zu etwa äquidistanten Verschiebungen der Rumpfniveau-Bindungsenergie. Unter Beachtung dessen wird nun das $\text{Ge}3d_{5/2}$ -Spektrum der Vizinalfläche nach Schwefeladsorption betrachtet (Abbildung 2.10.). Die Annahme, der um $\Delta E_B = 0.665 \text{ eV}$ zu höherer Bindungsenergie verschobenen Oberflächenemission der glatten $\text{S/Ge}(100)(1 \times 1)$ -Fläche entspreche der Oxidationsstufe $1+$, ist mit dem experimentellen Spektrum nicht vereinbar, da sie die den übrigen Oxidationszuständen zuzuordnende Emission bei zu hoher Bindungsenergie erwarten läßt (Abbildung 2.10. a). Hingegen zeigt Abbildung 2.10.b, daß bei der Zuordnung der um $\Delta E_B = 0.665 \text{ eV}$ verschobenen Emission zum Oxidationszustand $2+$ dank der hierdurch zugelassenen vier Oberflächenemissionen im Bindungsenergiebereich von etwa 0.3 bis 1.4 eV eine Anpassung des Spektrums möglich ist. Hieraus ergibt sich eine Verschiebung der $\text{Ge}3d$ -Rumpfniveau-Emission von $0.33 \pm 0.01 \text{ eV}$ pro Schwefel-Germanium-Bindung. Die deutliche Emission aus den Oxidationszuständen $1+$, $3+$ und $4+$ der 6° -Vizinalfläche kann nicht allein mit deren etwa 10%iger Stufendichte quantitativ erklärt werden. Eine Interpretationsmöglichkeit besteht vielmehr in der Annahme, an diesen Defekten sei das Eindringen von Schwefel unter die Oberfläche erleichtert. Als wesentliches Resultat ergibt sich die Oxidationsstufe $2+$ für die erste Germanium-Lage von $\text{S/Ge}(100)(1 \times 1)$ entsprechend einer Bedeckung von einem Schwefel-Atom pro Germanium-Oberflächenatom.

Ge 3d_{5/2}RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



BINDUNGSENERGIE (eV, rel. zu 3d_{5/2}^{Vol.})

Abb. 2.10.

Ge3d(5/2)-Rumpfniveau-Spektrum von S/Ge(100), 6° vic. und Anpassung unter der Annahme, die um $\Delta E_B = 0.665$ eV verschobene Emission der glatten S/Ge(100) (1 × 1)-Oberfläche entspreche dem Oxidationszustand 1+ (a) beziehungsweise 2+ (b).

2.2.3. Adsorptionsgeometrie von S/Ge(100)(1 × 1)

Aufgrund allgemeiner Überlegungen sind zwei Bindungskonfigurationen denkbar: Schwefeladsorption auf Spitzenplätzen oder auf Brückenplätzen. Durch Ge3d-Spektroskopie von Submonolagen-Adsorption wird gezeigt, daß Brückenplätze eingenommen werden. Bei Raumtemperaturadsorption findet keine Inselbildung statt. Rumpfniveau-Untersuchungen einer Thermodesorptionsreihe geben Hinweise auf einen Atzprozess.

Wie in Kapitel 2.2.2. gezeigt, beträgt die Schwefelbedeckung der S/Ge(100)(1 × 1)-Oberfläche ein Atom pro (1 × 1)-Oberflächeneinheit. Nun wird die Bindungsgeometrie dieser Oberfläche untersucht. Von den vier möglichen Schwefelpositionen relativ zur ersten Germanium-Lage (Spitzenplatz, Muldenplatz, zwei nichtäquivalente Brückenplätze) kann aufgrund des kovalenten Charakters [83M1, 84M3] von Schwefel-Germanium-Bindungen der typisch ionische Muldenplatz [76S, 77R, 78L] ausgeschlossen werden. Von den nichtäquivalenten Brückenplätzen erscheint derjenige in Richtung der gebrochenen Germanium-Bindungen als weitaus wahrscheinlicher als der hierzu senkrecht orientierte (oberhalb der zweiten Germanium-Lage). Die verbleibenden beiden denkbaren Adsorptionsgeometrien sind in Abbildung 2.11. dargestellt. Für das analoge, in praxi jedoch ungeordnete System Sauerstoff/Silizium(100) zeigen Bindungsenergieberechnungen [84B, 85B], daß diese Adsorptionsgeometrien gegenüber den übrigen deutlich begünstigt sind, und ergeben eine geringe Favorisierung des Brückenplatzes gegenüber dem Spitzenplatz. Sauerstoff-Adsorption auf Brückenplätzen wurde schon früher vorgeschlagen [62G, 73M] und durch Vibrationsspektroskopie [82I] nachgewiesen. Diese Resultate lassen bezüglich der Entscheidung zwischen Brücken- und Spitzenplatz-Adsorption von Schwefel auf Germanium keine klaren Schlüsse zu, da aufgrund des Auftretens von $\text{Ge}=\text{S}$ in der Gasphase [84M3] die Adsorption auf Spitzenplätzen als durchaus plausibel erscheint [86W]. Schwefeladsorption auf

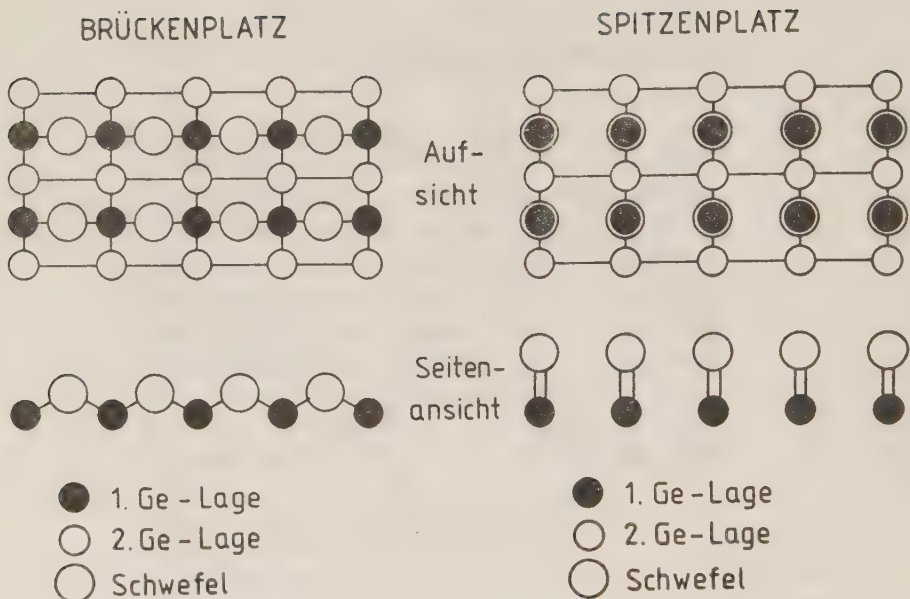
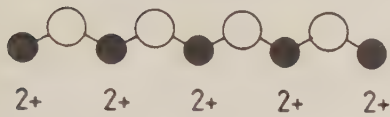


Abb. 2.11. Strukturmodelle für S/Ge(100) (1 × 1).

Brückenplätzen entspricht in starker Stilisierung der Fortsetzung des Germanium-Gitters um eine Atomlage und stellt eine ideale Oberflächen-terminierung im Sinne von [85B1] dar.

Wie nun gezeigt wird, kann mithilfe von Rumpfniveau-Spektroskopie zwischen den beiden Strukturmodellen entschieden werden. Die hierfür grundlegende Idee ist in Abbildung 2.12. illustriert: Wenngleich eine volle Monolage Schwefel in beiden Adsorptionspositionen die erste Germaniumlage zur Stufe 2+ oxidiert, kann die Adsorption einer Submonolage zu unterscheidbaren Resultaten führen: Während bei Schwefel-Adsorption auf Spitzenplätzen auch bei geringer Bedeckung nur die Oxidationsstufe 2+ (neben 0+) auftritt, resultiert Brückenplatz-Adsorption bei einseitigem Fehlen eines Schwefel-Bindungspartners von Atomen der ersten Germaniumlage in der Population der Oxidationsstufe 1+. Werden bei Submonolagen-Adsorption große Schwefel-Inseln gebildet, dominiert für beide Bindungspositionen die Oxidationsstufe 2+, wobei im Falle der Brückenplatz-Adsorption entsprechend den Berandungslinien der Inseln ein geringer Anteil der Oxidationsstufe 1+ auftritt.

BRÜCKENPLATZ



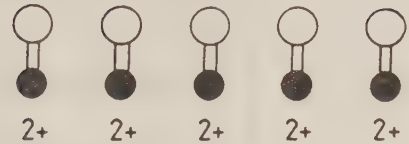
Monolage adsorbiert



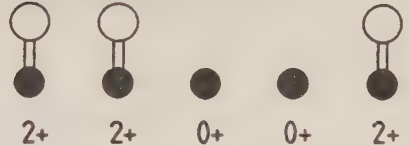
Submonolage adsorbiert

● 1. Ge-Lage ○ Schwefel

SPITZENPLATZ



Monolage adsorbiert



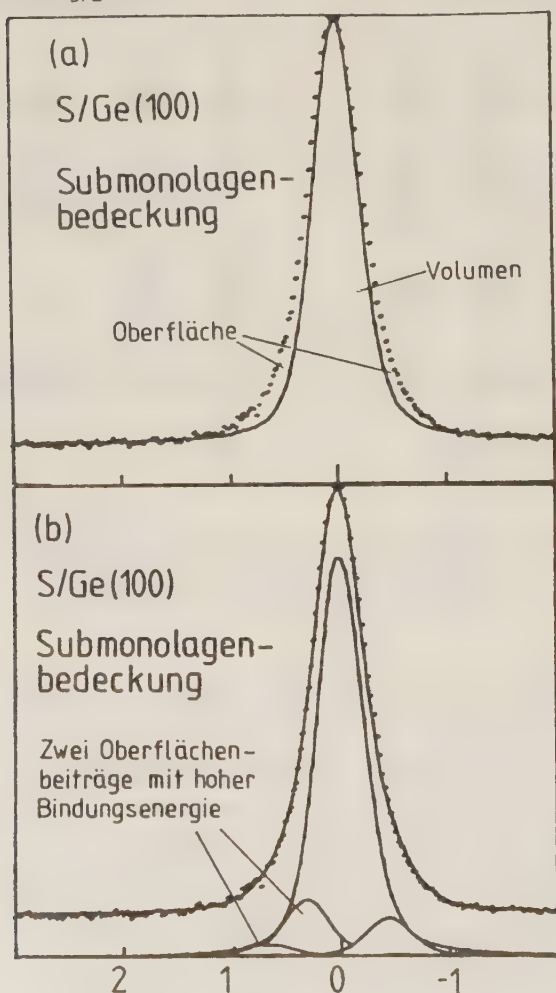
Submonolage adsorbiert

● 1. Ge-Lage ○ Schwefel

Abb. 2.12. Charakterisierung der Strukturmodelle für S/Ge(100) (1 × 1) bezüglich Ge3d-Rumpfniveau-Photoemission bei Monolagen- und Submonolagen-Adsorption.

Submonolagenbedeckungen von Schwefel können durch geringe Exposition einer Ge(100)-Fläche bei Raumtemperatur präpariert werden. Das Ge3d_{5/2}-Rumpfniveau-Spektrum einer solchen Fläche ist in Abbildung 2.13. dargestellt. Der Vergleich mit der Volumenemissionslinie zeigt Oberflächenemission aus zu höherer und niederer Bindungsenergie verschobenen Zuständen (Abbildung 2.13.a). In Abbildung 2.13.b ist eine Anpassung an das Spektrum dargestellt, die durch einen starken Oberflächenbeitrag entsprechend der Oxidationsstufe 1+ charakterisiert ist. Wie oben dargestellt, kann hieraus geschlossen werden, daß Schwefel auf Brückenplätzen adsorbiert und bei Raumtemperatur keine Bildung größerer Schwefel-Inseln stattfindet. Um die Signifikanz des Oxidationszustandes 1+ zu demonstrieren, sind in Abbildung 2.14. Versuche gezeigt, daß Meßspektrum unter Verzicht auf diesen Beitrag anzupassen.

Ge 3d_{5/2} RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



BINDUNGSENERGIE (eV, rel. zu 3d_{5/2}^{Vol.})

Abb. 2.13. Ge3d(5/2)-Emission von S/Ge(100) bei Submonolagenbedeckung.

- (a) Vergleich mit Volumen-Emissionslinie. Oberflächenemission erfolgt aus Zuständen höherer und niedriger Bindungsenergie.
- (b) Anpassung an das Spektrum mit zwei Oberflächenbeiträgen höherer Bindungsenergie entsprechend den Oxidationsstufen 1+ und 2+.

Ge $3d_{5/2}$ RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

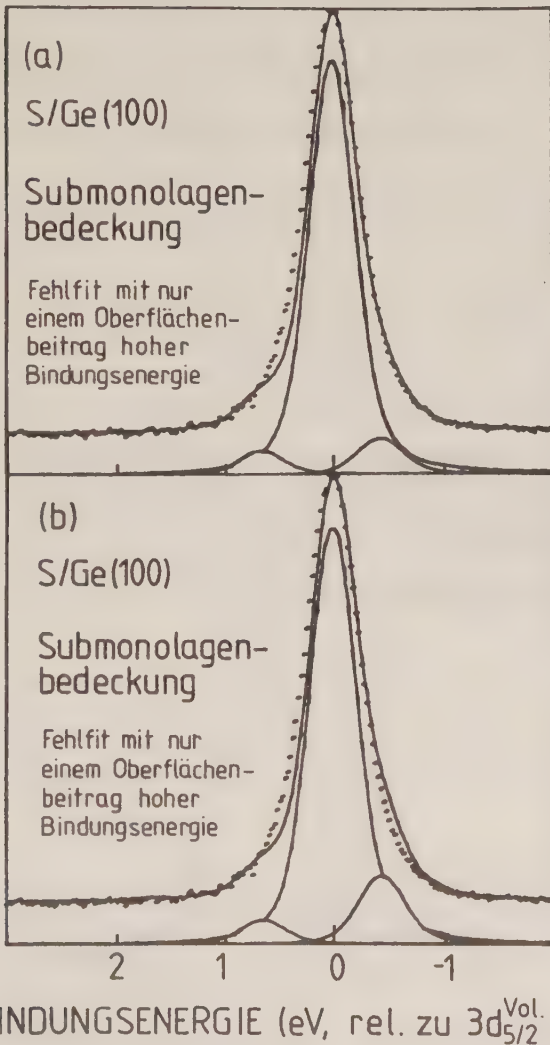


Abb. 2.14. Ge $3d(5/2)$ -Emission von S/Ge(100) bei Submonolagenbedeckung und Fehlversuche, das Spektrum unter Verzicht auf einen Oberflächenbeitrag entsprechend der Oxidationsstufe 1+ anzupassen.

Neben der Submonolagen-Adsorption durch geringe Schwefel-Exposition können niedere Schwefelbedeckungen auch durch Thermodesorption nach zuvor erfolgter Sättigungsadsorption präpariert werden. Die solchermaßen erhaltenen Oberflächen unterscheiden sich von den durch geringe Exposition präparierten in bemerkenswerter Weise. In Abbildung 2.15. sind $\text{Ge}3d_{5/2}$ -Spektren einer Desorptionsreihe von $\text{S}/\text{Ge}(100)$ dargestellt. Der Vergleich mit dem Spektrum einer reinen $\text{Ge}(100)(2 \times 1)$ -Oberfläche zeigt, daß nach Schwefeldesorption die Oberflächenemission aus zu geringerer Bindungsenergie verschobenen Zuständen nicht auftritt. Dieses steht im Gegensatz zu Niederexpositionspräparationen (vergleiche Abb. 2.13. a). Durch den Thermodesorptionsprozess wird offenbar die atomar wohldefinierte Oberfläche nicht wiederhergestellt. Dieses kann durch einen Ätzprozess (Desorption von Germaniumsulfid [770, 84M3]) erklärt werden.

$\text{Ge } 3d_{5/2}$ RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

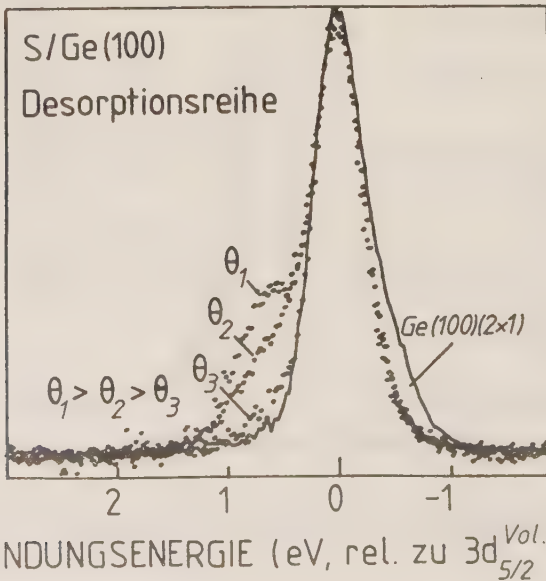


Abb. 2.15. $\text{Ge}3d_{5/2}$ -Spektren einer Thermodesorptionsreihe von $\text{S}/\text{Ge}(100)$ sowie von $\text{Ge}(100)(2 \times 1)$. Nach erfolgter Desorption tritt keine zu geringerer Bindungsenergie verschobene Oberflächenemission auf

2.3. Valenzband-Photoelektronen-Spektroskopie

2.3.1 Grundlagen der Valenzband-Photoemission

2.3.2 Identifikation Schwefel-induzierter Zustände

2.3.3 Energiedispersion und Emissionswinkelverteilung

2.3.1. Grundlagen der Valenzband-Photoemission

Der Photoionisationsprozess wird im Rahmen dieser Arbeit in Einteilchennäherung betrachtet. Unter der Annahme direkter Übergänge können zweidimensionale Energiedispersionen bestimmt werden; Polarisationsauswahlregeln erlauben Symmetrieaussagen.

Die nachfolgenden Ausführungen zum Photoemissionsprozess gelten sowohl für Valenzband- als auch für Rumpfniveau-Spektroskopie, sind jedoch angesichts der in Kapitel 2.2.1. dargestellten einfacheren Modellbildung für Rumpfniveau-Photoemission insbesondere an dieser Stelle von Bedeutung.

Durch Adsorption eines Photons der Energie $h\nu$ kann ein Elektron aus einem Anfangszustand $|a\rangle$ der Energie E_a in einen unbesetzten Endzustand $|e\rangle$ der Energie E_e angeregt werden. Durch den energie- und winkelaufgelösten Nachweis von Photoelektronen wird Information über besetzte Zustände erhalten. Ausführliche Darstellungen des Photoemissionsprozesses werden an anderer Stelle [76F, 78C, 78F, 82P, 83H2] gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Anregung von Photoelektronen aus einem Festkörper in der Einteilchennäherung beschrieben und Vielteilchen-Effekte außer Acht gelassen. Der die Anregung beschreibende Wech-

selwirkungsoperator $(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2$ wird durch Vernachlässigung des diamagnetischen Terms $\vec{A}^2$ und der Divergenz des Lichtvektors $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ vereinfacht. Gemäß Fermis "goldener Regel" ist der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(E_e, \vec{k}_e, hv, \vec{A}) \sim \sum_{a,e} |\langle e | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - hv) \quad (2.10.)$$

Als Referenzenergie des Experiments dient die Fermi-Energie des Systems Analysator-Probe; sie kann durch Photoemissionsmessungen an Metallflächen bestimmt werden. Die Energie des Anfangszustandes läßt sich aufgrund der Energie-Erhaltung berechnen:

$$E_e = E_a + hv \quad (2.11.)$$

Bei der Impulsbilanz kann der Beitrag des Photons für $hv < 1 \text{ keV}$ vernachlässigt werden. Bei direkten Übergängen bleibt der Elektronenimpuls modulo eines Gittervektors $\vec{g}$ erhalten:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_a + \vec{g} \quad (2.12.)$$

Indirekte Übergänge unter Beteiligung von Phononen sind insbesondere bei höheren Temperaturen von Bedeutung und bleiben bei den Raumtemperatur-experimenten dieser Arbeit außer Betracht. Die zur Probenoberfläche senkrechte Impulskomponente wird beim Austritt des Elektrons aus dem Kristall verändert und kann daher ohne zusätzliche Annahmen im allgemeinen nicht bestimmt werden. Die Parallelkomponente jedoch bleibt beim Durchtritt von Innen- in den Außenraum des Kristalls modulo eines Oberflächengittervektors $\vec{g}_{||}$ erhalten

$$\vec{k}_{||}^{\text{außen}} = \vec{k}_{||}^{\text{innen}} + \vec{g}_{||} \quad (2.13.)$$

und kann aus der kinetischen Energie E_{kin} und dem Polarwinkel θ der Emission ermittelt werden (m_0 : freie Elektronen-Masse):

$$|\vec{k}_{||}| = (2m_0 E_{\text{kin}} / \hbar)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin \theta \quad (2.14.)$$

Somit können adsorbatinduzierte Zustände an Oberflächen bei periodisch geordneter Adsorption durch die Bestimmung von E und $k_{||}$ und die Angabe der Energiedispersion charakterisiert werden.

Bei Verwendung linearpolarisierter Synchrotronstrahlung erlaubt die Anwendung von Dipol-Auswahlregeln Symmetrieaussagen über Anfangszustände [78S, 81R, 82G1]. Diese basieren darauf, daß für das Nichtverschwinden des Übergangsmatrixelementes $\langle e | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle$ die Invarianz unter Symmetrioperationen eine notwendige Bedingung ist. Für Emission in eine Spiegelebene des Kristalls besitzt der Endzustand gerade Parität bezüglich Spiegelung an dieser Ebene. Das Produkt $\vec{A} \cdot \vec{p}$ ist gerade (ungerade), falls der $\vec{A}$ -Vektor parallel (senkrecht) zur Spiegelebene liegt. Da das Matrixelement $\langle e | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle$ verschwindet, falls das Produkt aller Paritäten ungerade ist, werden somit für $\vec{A}$ parallel zur Spiegelebene gerade Anfangszustände nachgewiesen, für $\vec{A}$ senkrecht zur Spiegelebene dagegen ungerade. Für Normalemission ist der Endzustand totalsymmetrisch bezüglich der Symmetrioperationen der entsprechenden Kristallrichtung. Totalsymmetrische Anfangszustände können daher nicht mit reiner s-Polarisation ($\vec{A}$ parallel zur Oberfläche) angeregt werden. Diese Auswahlregeln gelten in nicht-relativistischer Betrachtung und müssen bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung modifiziert werden [81B].

2.3.2. Identifikation Schwefel-induzierter Zustände

Die Änderung der elektronischen Struktur der Germanium-(100)-Oberfläche durch Schwefel-Adsorption wird durch winkelintegrierende Valenzband-Photoemission untersucht. Es werden Schwefel-induzierte Emissionen bei Bindungsenergien von etwa 3 eV, 5 eV und 8 eV beobachtet.

Durch die Adsorption von Schwefel wird die Valenzband-Photoemission an der Ge(100)-Oberfläche drastisch beeinflusst. Hierüber soll nun in winkelintegrierender Betrachtungsweise ein Überblick geschaffen und Schwefel-induzierte Zustände identifiziert werden, ehe diese im nachfolgenden Kapitel durch winkelaufgelöste Spektroskopie näher charakterisiert werden.

Abbildung 2.16. zeigt winkelintegrierte Valenzband-Photoemissionsspektren von S/Ge(100)(1 × 1) und Ge(100)(2 × 1). Die Spektren sind mithilfe einer Helium-Entladungslampe ($h\nu = 21.22$ eV) aufgenommen und auf die Intensität des einfallenden Lichtes normiert; als Referenz der Energieskala dient die Fermi-Energie. Das Spektrum der Schwefel-belegten Fläche zeigt im Vergleich zur reinen Fläche erhöhte Emission im gesamten Bindungsenergiebereich tiefer als etwa 2 eV; die bei Bindungsenergien von etwa 3 eV, 5 eV und 8 eV markierten Emissionen werden mit A, B und C bezeichnet.

Um die Valenzbandemissionen der reinen und Adsorbat-bedeckten Oberfläche von Bandverbiegungseffekten miteinander vergleichen zu können, muß als Referenzenergie das Valenzbandmaximum anstelle der Fermi-Energie gewählt werden. Bei schwacher Dotierung liegt das Fermi-Niveau der Ge(100)(2 × 1)-Oberfläche 100 meV oberhalb der Valenzbandoberkante [84M2]. Die durch die Schwefeladsorption verursachte Änderung der Bandverbiegung wird anhand der Energieverschiebung der Ge3d-Volumenemission zu 0.21 ± 0.01 eV ermittelt. Der energetische Abstand von Valenzbandmaximum zu Fermi-Energie beträgt somit 0.31 eV für S/Ge(100)(1 × 1).

WINKELINTEGRIERTE PHOTOEMISSION

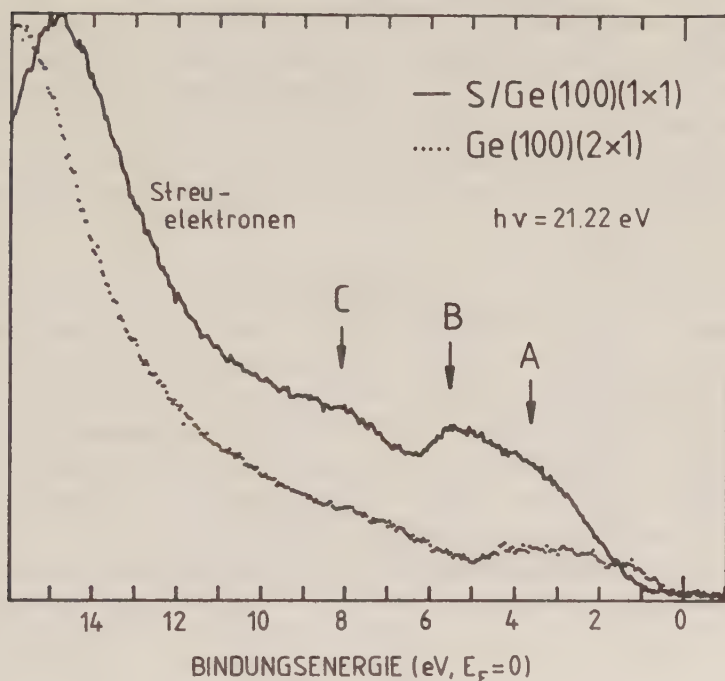


Abb. 2.16. Winkelintegrierte Valenzband-Photoemissionsspektren von S/Ge(100)(1x1) und Ge(100)(2x1).

(Normierung auf Intensität des einfallenden Lichtes)

In Abbildung 2.17. sind bei einer Photonenenergie von 18 eV aufgenommene winkelintegrierte Valenzbandspektren im Bindungsenergiebereich 0-6eV für die Schwefelbedeckungen $\theta = 0$, $\theta = 0.3$ und $\theta = 1$ dargestellt. Im Spektrum von S/Ge(100)(1x1) sind Schwefel-induzierte Emissionen bei etwa 3eV und 5 eV Bindungsenergie erkennbar (Emissionen A und B, vgl. Abbildung 2.16), die Oberflächenemissionen der reinen Oberfläche im

WINKELINTEGRIERTE PHOTOEMISSION

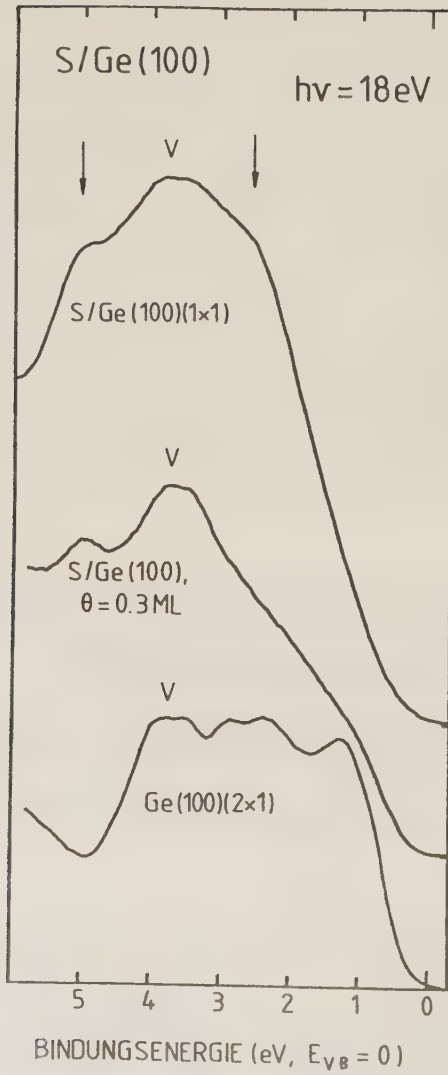


Abb. 2.17. S/Ge(100): Winkelintegrierte Valenzband-Photoemissionsspektren einer reinen, submonolagenbedeckten und (1 × 1)terminierten Oberfläche zur Photonenenergie 18 eV.

Bindungsenergiebereich 0 - 2 eV treten nach Schwefel-Adsorption nicht auf. Bei der Probe der Bedeckung $\theta = 0.3$ handelt es sich um eine bereits mit Ge3d-Rumpfniveau-Photoemission charakterisierte Präparation (Kapitel 2.2.3, Abbildung 2.13); insbesondere wurde nachgewiesen, daß keine Inselbildung des Adsorbats auftritt. Beachtung verdient die Bedeckungsunabhängigkeit der Bindungsenergie der Emission B (5 eV).

Bei der in allen drei Spektren aus Abbildung 2.17 sichtbaren, mit "V" bezeichneten Struktur handelt es sich um eine Volumenemission. Dieses kann durch Variation der Photonenenergie nachgewiesen werden. Abbildung 2.18 zeigt winkelintegrierte Valenzbandspektren von S/Ge(100)(1×1), die im Photonenenergiebereich 15 - 21 eV aufgenommen wurden. Die mit Pfeilen markierte Struktur ist aufgrund ihrer Photonenenergie dispersion als Volumenemission erkennbar. Hierzu ist konsistent, daß ihre relative Intensität mit abnehmender Photonenenergie und somit zunehmender Volumenempfindlichkeit ansteigt. Die zuvor identifizierten Schwefel-induzierten Emissionen A und B sind mit Strichen markiert, ihre energetische Lage ist photonenergieunabhängig.

WINKELINTEGRIERTE PHOTOEMISSION

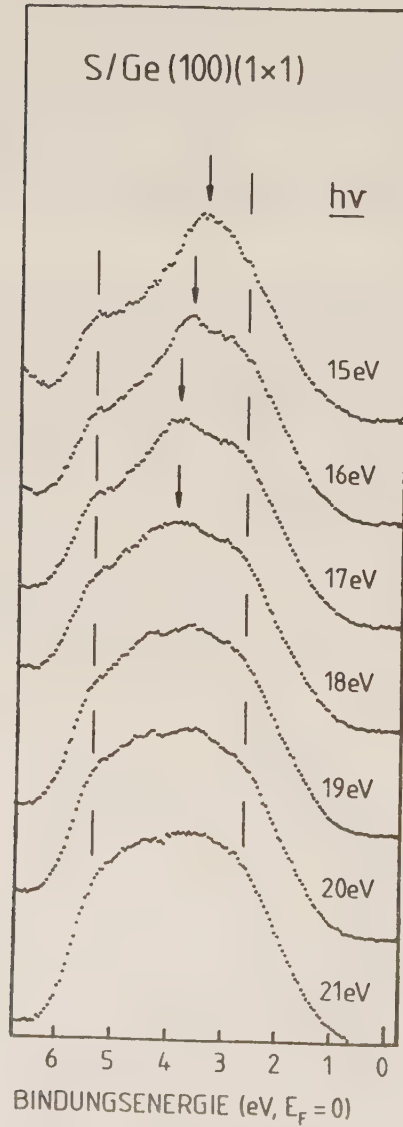


Abb. 2.18. Winkelintegrierte Valenzband-Photoemissionsspektren von S/Ge(100) (1 × 1) zu verschiedenen Photonenenergien.

2.3.3. Energiedispersion und Emissionswinkelverteilung

Auf der Grundlage winkelauflösender Photoemissions-Untersuchungen wird die zweidimensionale Energiedispersion der Schwefel-induzierten Zustände bestimmt. Der Zustand der Bindungsenergie 5 eV wird durch die Beobachtung der winkelahhängigen Energieschärfe der Emission als Oberflächenresonanz beziehungsweise als Oberflächenzustand charakterisiert und seine Emissionswinkelverteilung näher betrachtet. Im Vergleich mit Submonolagenadsorption wird für diese auf definierte, mit Monolagenadsorption übereinstimmende Adsorptionsgeometrie geschlossen.

Die zuvor identifizierten Schwefel-induzierten Zustände werden im folgenden mithilfe winkelauflösender Photoelektronen-Spektroskopie betrachtet. In Abbildung 2.20.a sind die reziproken Oberflächengitter für (1×1) - und (2×1) -Rekonstruktionen sowie die Projektion der Volumen-Brillouin-Zone (VBZ) auf die (100) -Fläche gezeigt. Das punktierte Rechteck mit den Eckpunkten $\bar{K}_{2 \times 1}$ markiert die Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ) der (2×1) -rekonstruierten reinen Oberfläche, wobei die Linien $\bar{\Gamma}\bar{J}_{2 \times 1}$ und $\bar{\Gamma}\bar{J}_{1 \times 1}^{\top}$ die Richtungen parallel beziehungsweise senkrecht zur Achse der Oberflächendimere bezeichnen. Die (1×1) -OBZ der Schwefel-terminierten Fläche besteht in dem gestrichelten Quadrat mit den Eckpunkten $\bar{K}_{1 \times 1}$, die mit Projektionen von X-Punkten der VBZ und den $\bar{J}_{2 \times 1}^{\top}$ -Punkten der zweiten OBZ zusammenfallen. Auch nach Aufhebung der (2×1) -Übergitter-Rekonstruktion besitzt die Oberfläche nur zweizählige Symmetrie (vergleiche Abbildung 2.2 in Kapitel 2.1); die Richtungen $\bar{\Gamma}\bar{J}_{1 \times 1}$ und $\bar{\Gamma}\bar{J}_{1 \times 1}^{\top}$ sind durch die relative Orientierung der ersten zur zweiten Germaniumlage unterschieden. Demgemäß bezeichnen in Bezug auf das Strukturmodell der Brückenplatz-Adsorption (Abbildung 2.11 in Kapitel 2.2.3) für S/Ge(100)(1×1) die Linien

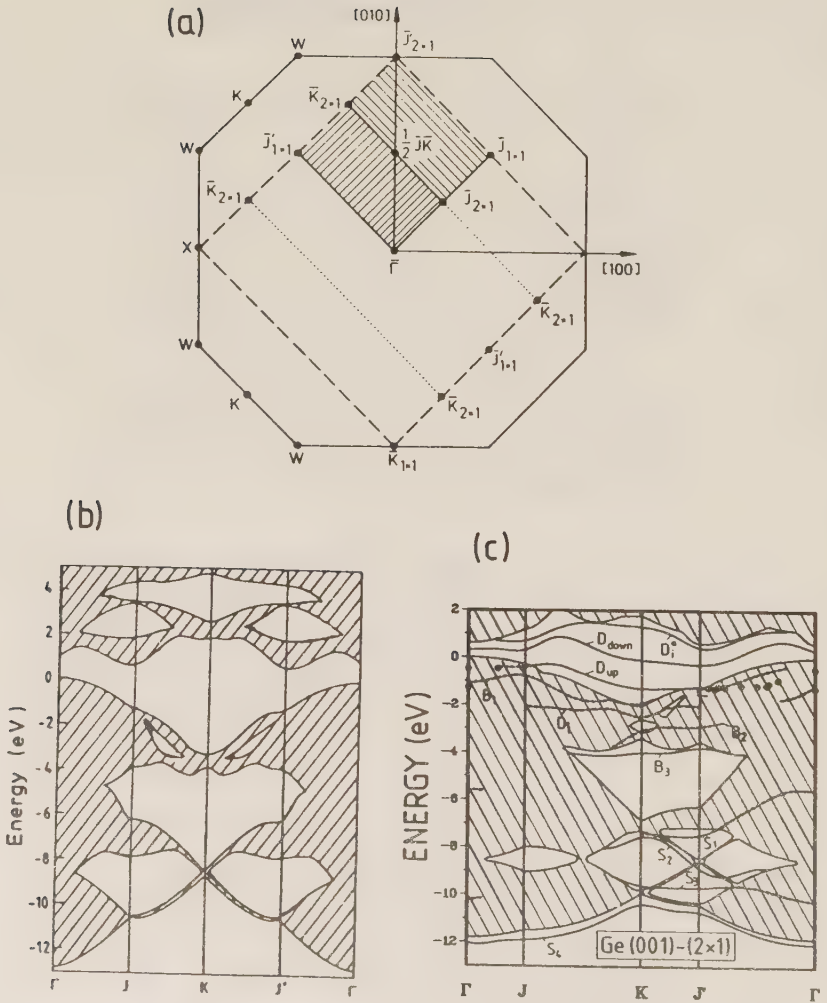


Abb. 2.20.

- (a) (1×1) - und (2×1) -Oberflächen-Brillouin-Zonen (OBZ) der (100) -Fläche und projizierte Volumen-BZ [86G].
- (b) Auf (1×1) -OBZ projizierte ETB-Volumenbandstruktur [80P].
- (c) Auf (2×1) -OBZ projizierte selbstkonsistente STM-Volumenbandstruktur [86K].

$\overline{\Gamma} \overline{J}_{1 \times 1}$ und $\overline{\Gamma} \overline{J}_{1 \times 1}^{\perp}$ die Richtungen parallel und senkrecht zu den Schwefelbrücken. Aufgrund der Koexistenz zweier zueinander senkrecht orientierter Domänen werden im Experiment die Emissionsrichtungen $\overline{\Gamma} \overline{J}_{1 \times 1}$ und $\overline{\Gamma} \overline{J}_{1 \times 1}^{\perp}$ stets in Überlagerung gemessen.

Die Abbildungen 2.20.b und c zeigen Projektionen von Germanium-Volumenbandstrukturen auf die (1×1) - und (2×1) -rekonstruierte (100) -Oberfläche; die Bezeichnungen der hochsymmetrischen Punkte beziehen sich auf die jeweilige OBZ. Diese Abbildungen mögen im Hinblick auf spätere Ausführungen zeigen, daß am Rand der (1×1) -OBZ im Bindungsenergiebereich um 5 eV eine Bandlücke vorliegt.

Winkelaufgelöste Valenzband-Photoemissions-Spektren wurden bei den Photonenenergien $h\nu = 18$ eV (Synchrotron-Strahlung) und $h\nu = 21.22$ eV (He-Entladungslampe) aufgenommen. Die Abbildungen 2.21 und 2.22 zeigen Serien winkelaufgelöster HeI-Spektren der reinen und Schwefel-belegten Fläche zu den Azimutalrichtungen $\overline{\Gamma} \overline{K}$ und $\overline{\Gamma} \overline{J}, \overline{J}^{\perp}$ in Polarwinkelschritten von 3° . Die Spektren von S/Ge(100)(1×1) zeigen klare Emissionen bei Bindungsenergien von etwa 3 eV, 5 eV und 8 eV (A, B, C entsprechend Abbildung 2.16). Auf die starke Winkelabhängigkeit der Intensität der Emission A insbesondere in Richtung $\overline{\Gamma} \overline{J}, \overline{J}^{\perp}$ (Abbildung 2.22) sei hingewiesen; in die Emissionsrichtungen entsprechend $\overline{\Gamma}$ und $\overline{J}, \overline{J}^{\perp}$ (markiert) wird nahezu keine Intensität abgegeben. Aufgrund der Anregung mit unpolarisierter Strahlung kann diese Beobachtung nicht mithilfe einfacher Polarisationsauswahlregeln erklärt werden und demonstriert vielmehr die Bedeutung allgemeiner Matrixelementeffekte [86B2]. Die Winkelabhängigkeit der energetischen Schärfe der Emission B (Bindungsenergie ~ 5 eV) verdient ebenfalls Beachtung; dieser Effekt ist insbesondere in Richtung $\overline{\Gamma} \overline{K}$ (Abbildung 2.21) aufgrund der Äquivalenz dieser Emissionsrichtung für beide Domänenorientierungen erkennbar. Die größere Schärfe bei höheren Emissionswinkeln kann als Folge der oben erwähnten Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur im entsprechenden Bereich der OBZ erklärt werden. Hiernach nämlich können Adsorbatzustände als Oberflächenresonanzen mit Volumenzuständen geeigneter

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

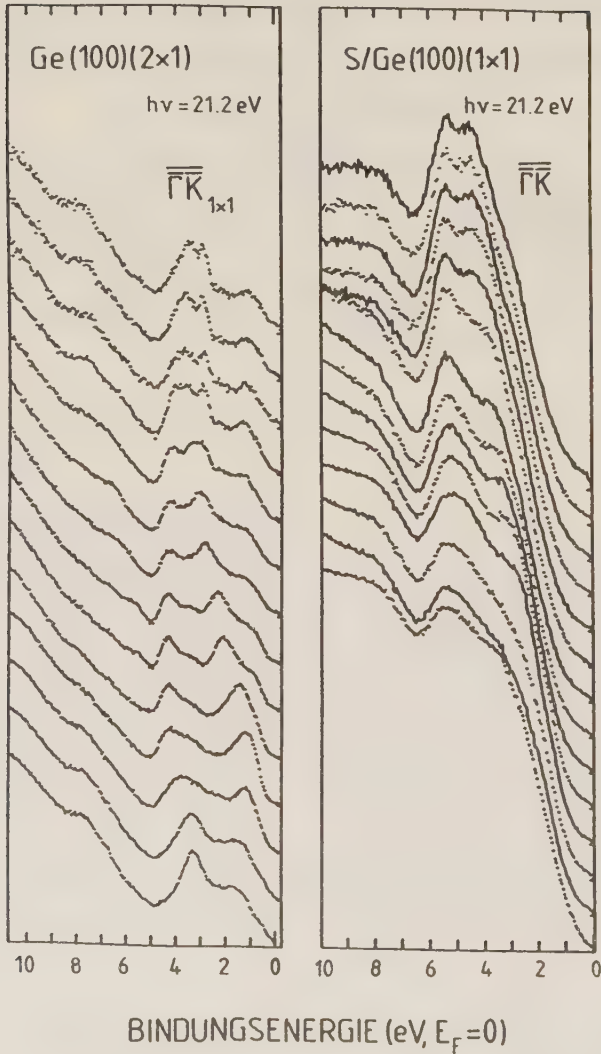


Abb. 2.21.

Winkelaufgelöste Valenzband-Photoemissionsspektren von Ge(100)(2 × 1) und S/Ge(100)(1 × 1) in der Azimutalrichtung $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Die Polarrichtungen nehmen - mit $\theta = 0^\circ$ beginnend - in steigender Spektrenfolge in Winkelschritten von 3° zu.

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

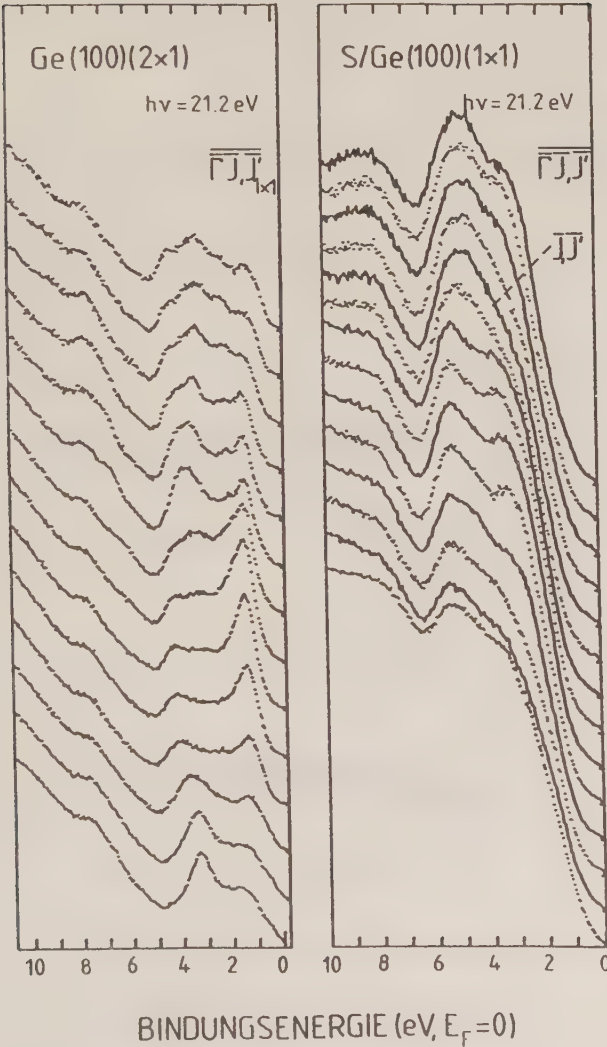


Abb. 2.22.

Winkelaufgelöste Valenzband-Photoemissionsspektren von Ge(100) (2 × 1) und S/Ge(100) (1 × 1) in der Azimutalrichtung $\bar{\Gamma}\bar{J}, \bar{J}'$. Die Polarrichtungen nehmen - mit $\theta = 0^\circ$ beginnend - in steigender Spektrienfolge in Winkelschritten von 3° zu.

Symmetrie hybridisieren und verbreitern [78L1, 79H2, 80P1, 84D, 86S]. Gemäß dieser Interpretation resultiert die variierende Schärfe der Emission B aus dem $k_{||}$ -abhängigen Charakter des entsprechenden Zustandes als Oberflächenresonanz oder echtem Oberflächenzustand.

Aus winkelaufgelösten Valenzband-Spektren wurde unter Zugrundlegung von Gleichung (2.14.) die zweidimensionale Energiedispersion der Schwefel-induzierten Zustände bestimmt. Das Resultat zeigt Abbildung 2.23. Die Genauigkeit der $k_{||}$ -Bestimmung wird approximativ durch die zeichnerische Größe der Symbole wiedergegeben, die Energieunsicherheit variiert stark mit der Prägnanz der jeweiligen spektralen Struktur und beträgt bis zu 300 meV bei Emission C. Kreise (Quadrate) markieren Messungen bei Photonenenergien von 21.22 eV (18 eV), volle (leere) Symbole bezeichnen deutlich (weniger deutlich) ausgeprägte spektrale Strukturen. Einige der schwach ausgeprägten Emissionen sind erst nach Differentiation der Spektren erkennbar. Aufgrund der starken Volumenemission im Bindungsenergiebereich von etwa 3 - 4 eV in den bei $h\nu = 18$ eV gemessenen Spektren (vergleiche Abbildung 2.17) wird für diese Photonenenergie die Emission A nicht betrachtet.

Die Symmetrie der experimentellen Banddispersion um $\bar{J}, \bar{J}'$ entspricht der (1×1) -Periodizität der Oberfläche. Die deutliche energetische Separation der verschiedenen Schwefel-induzierten Zustände weist auf einen kovalenten Bindungscharakter der Adsorption und eine qualitative Unterscheidung bindender und nichtbindender Zustände hin [76S, 77R, 77S, 78L, 79T]. In Ermangelung theoretischer Untersuchungen können derartige Interpretationsversuche jedoch nur unter Verzicht auf Strenge formuliert werden. Bezeichne z die Richtung der Oberflächennormalen, so ist die Dispersion der Emission A entlang $\overline{\Gamma J, J'}$ konsistent mit den Merkmalen eines reinen p_x -abgeleiteten Zustandes, etwa beschrieben in LCAO-Näherung einer freitragenden Schwefel-Schicht unter ausschließlicher Berücksichtigung Nächster-Nachbar-Wechselwirkungen [54S, 80L]. Da im Rahmen dieser stark vereinfachten Betrachtung zur qualitativen Beschreibung jener Dispersion eine Berücksichtigung von Wechselwirkungen mit anderen Zuständen (insbesondere Germanium-abgeleiteten Zuständen) nicht

EXPERIMENTELLE BANDDISPERSION

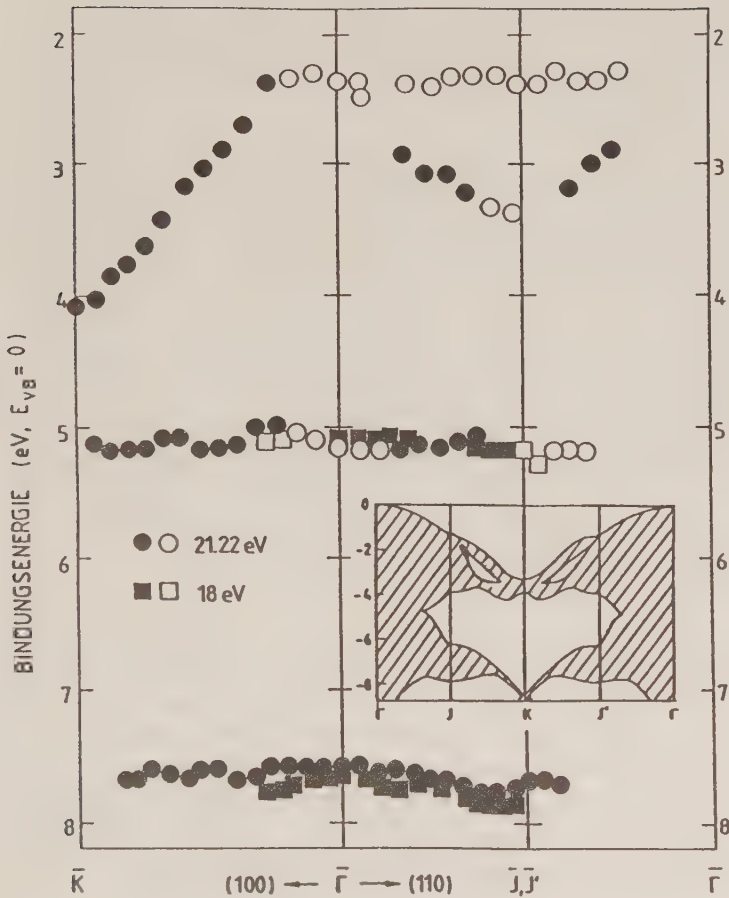


Abb. 2.23. Zweidimensionale Energiedispersionen der Schwefel-induzierten Zustände für S/Ge(100) (1 × 1). Volle (leere) Symbole bezeichnen deutlich (weniger deutlich) erkennbare spektrale Strukturen. Der Einsatz rechts unten zeigt einen Ausschnitt der projizierten Volumenbandstruktur [80P] aus Abb. 2.20.b.

erfolgt und es sich zudem hierbei um die Schwefel-induzierte Emission geringster Bindungsenergie handelt, ist es suggestiv, diese Emission vorwiegend nichtbindenden Schwefel-induzierten Zuständen("lone pairs") zuzuordnen. Eine strenge Behandlung hingegen erfordert die simultane Berücksichtigung aller Zustände.

Gemäß der in Kapitel 2.3.1. angeführten Polarisationsauswahlregeln können Zustände, die totalsymmetrisch bezüglich den Symmetrioperationen der Normalenrichtung des Kristalls sind, nicht mit reiner s-Polarisation ($\vec{A}$ -Vektor parallel zur Oberfläche) angeregt werden. Solche Zustände können daher durch Vergleich von mit unterschiedlicher Polarisation aufgenommenen Normalemissionsspektren identifiziert werden. Abbildung 2.24 zeigt in Normalemission gemessene Spektren von S/Ge(100)(1×1) für nominal reine s- und sp-Polarisation, wobei im Falle der sp-Polarisation der Lichtvektor $\vec{A}$ im Außenraum mit der Probenoberfläche einen Winkel von 30° einschließt. Das bei sp-Polarisation aufgenommene Spektrum zeigt keine signifikante zusätzliche Emission im Vergleich zum in s-Polarisation aufgenommenen Spektrum. Nach diesem Befund kann keinem der Schwefel-induzierten Zustände Totalsymmetrie bezüglich der Kristallnormalen zugesprochen werden. Diese Aussage ist jedoch mit experimenteller Unsicherheit behaftet, da Grad und Orientierung der Polarisation der Synchrotronstrahlung während der zur Verfügung stehenden Meßzeit bisweilen nicht unerheblichen Schwankungen unterlag [86B3, 86W1] und im Rahmen der verfügbaren experimentellen Möglichkeiten nicht unabhängig ermittelt werden konnte. Daher wird auch davon abgesehen, aus der Überhöhung der mit "V" markierten Volumenemission um etwa 15 % bei s- im Vergleich zu sp-Polarisation weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Mithilfe des Display-Elektronenanalysators können Emissionen durch die Betrachtung von Winkelverteilungsmustern (ADPs) zu festen Elektronenenergien untersucht werden. Bei nichtdispergierenden Zuständen werden hierbei die Intensitätsmaxima für alle Emissionswinkel erfaßt. In diesem Modus wurde die Emission B untersucht. Die Abbildungen 2.25 und 2.26 zeigen bei der Photonenenergie $h\nu = 18 \text{ eV}$ aufgenommene ADPs von S/Ge(100)(1×1) nach Normierung (vergleiche Kapitel 1.1) sowie Projektionen der zugeordneten (1×1) OBZ; die gestrichelte Linie markiert

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

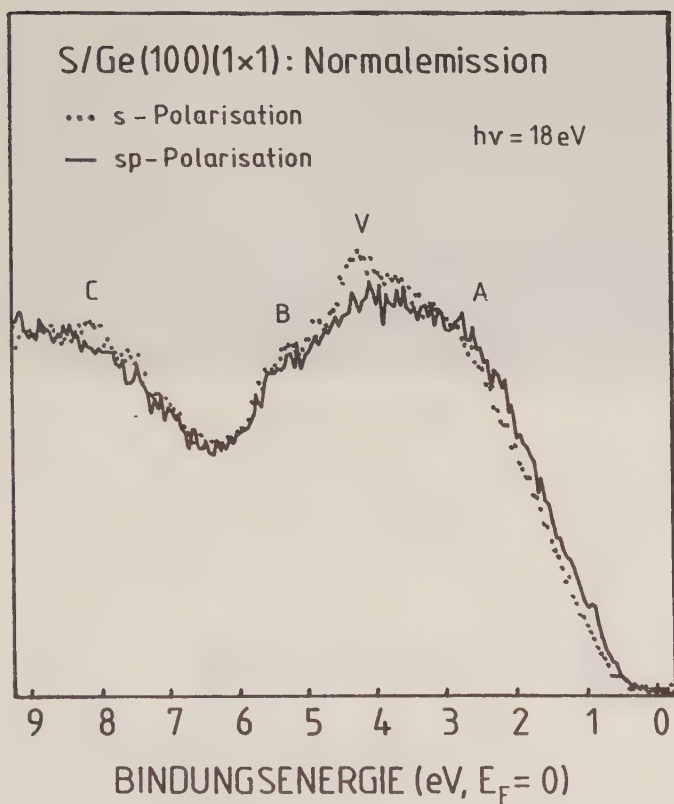


Abb. 2.24. S/Ge(100) (1 × 1):
Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren
in Normalenrichtung für Photoanregung
in s- und sp-Polarisation.

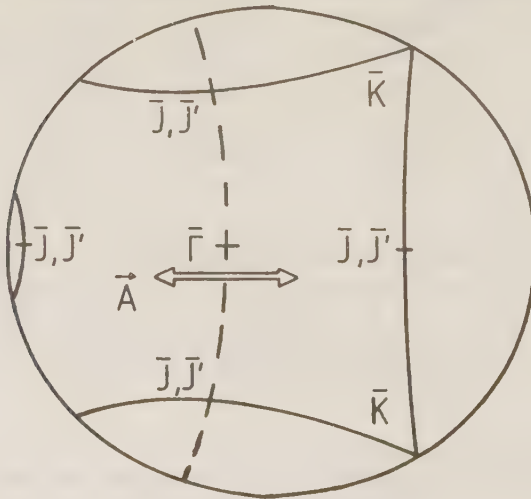
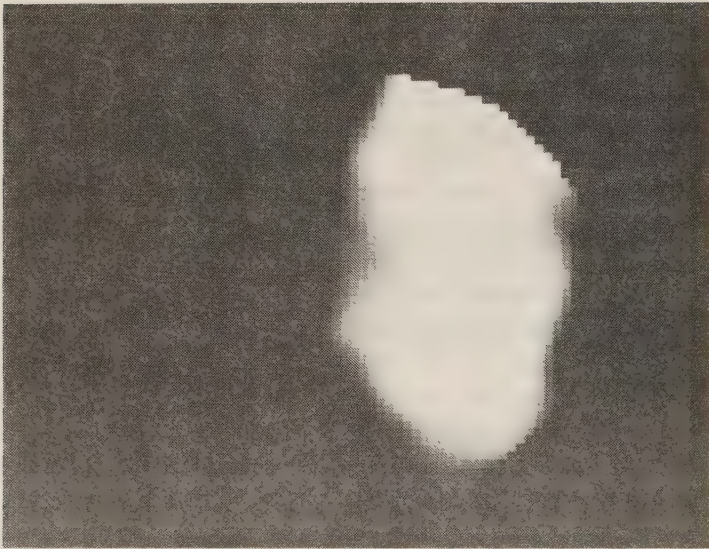


Abb. 2.25. S/Ge(100) (1 × 1):
 Winkelverteilungsmuster der Photoemissionsintensität der Schwefel-induzierten Emission B, aufgenommen bei der Photonenenergie $h\nu = 18 \text{ eV}$ mit $\vec{A}$ parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{J}, \bar{J}'$, sowie die Projektion der OBZ.

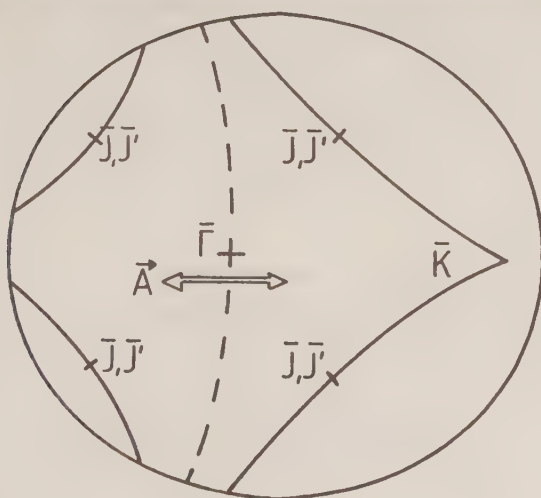
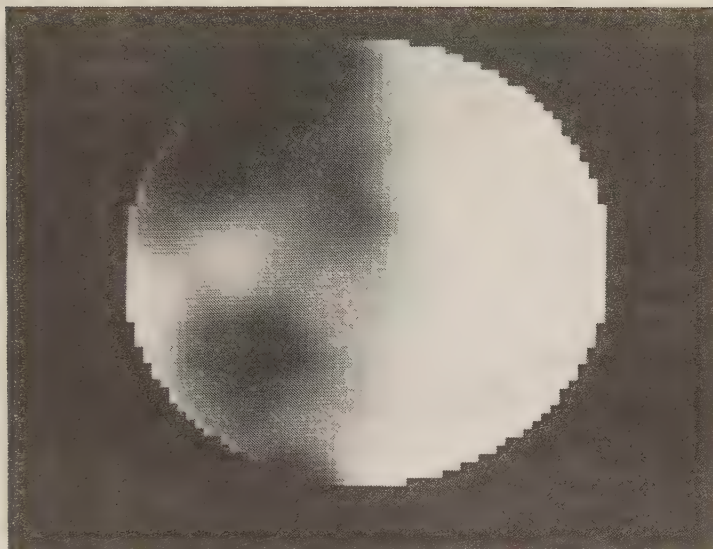


Abb. 2.26. S/Ge(100) (1 × 1): Winkelverteilungsmuster der Photoemissionsintensität der Schwefel-induzierten Emission B, aufgenommen bei der Photonenenergie $h\nu = 18 \text{ eV}$ mit $\vec{A}$ parallel zu $\bar{\Gamma}\bar{K}$, sowie die Projektion der OBZ.

hierbei die Einfallsebene. Bei den Abbildungen handelt es sich um Photographien der Helligkeitsverteilung auf dem Video-Monitor; helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. Die systematisch geringe Ausleuchtung der linken Bildhälfte der ADPs ist technisch bedingt. Beide ADPs zeigen starke Emission in den Randbereichen der OBZ, insbesondere um $\bar{K}$. Dieser Effekt kann durch den bereits oben konstatierten unterschiedlich prägnanten Charakter des Zustandes als Oberflächenresonanz und als echter Oberflächenzustand im Zentralbereich beziehungsweise Randbereich der OBZ erklärt werden [86S]. Bei der in Abbildung 2.25 betrachteten Konfiguration ($\vec{A}$ parallel zu $\overline{\Gamma J, J'}$) handelt es sich die Lichteinfallsebene in beiden Domänen um eine Kristallspiegelebene, in Abbildung 2.26 dagegen nicht ($\vec{A}$ parallel zu $\overline{\Gamma K}$). Während in Abbildung 2.26 Emission in Richtung der Lichteinfallsebene sichtbar ist, ist eine solche in Abbildung 2.25 nicht erkennbar. Die Anwendung der in Kapitel 2.3.1 dargelegten Polarisationsauswahlregeln auf die Symmetrieebenen $\overline{\Gamma J, J'}$ in Abbildung 2.25 ergibt, daß die Anregung gerader Zustände bezüglich der Emissionsrichtung überwiegt. Das unterschiedliche Auftreten von Emission in die Lichteinfallsebene in den Abbildungen 2.25 und 2.26 spiegelt die Symmetrieeigenschaften des Kristalls wieder und zeigt insbesondere, daß diese bei Schwefel-Belegung erhalten sind. Hierdurch findet Bestätigung, daß die Schwefel-Adsorption in hochsymmetrischer Bindungskonfiguration erfolgt.

Auf die Bedeckungsunabhängigkeit der energetischen Lage von Emission B wurde schon im Text zu Abbildung 2.17 hingewiesen. Für die einer Schwefelbedeckung $\theta = 0.3$ entsprechende Präparation wurden winkelaufgelöste Valenzbandmessungen bei der Photonenenergie von $h\nu = 18$ eV aufgenommen. Wie auch für die volle Schwefelbedeckung zeigt Emission B für $\theta = 0.3$ keine Dispersion (Abbildung 2.27). Die Abbildungen 2.28 und 2.29 zeigen Winkelverteilungsmuster (ADPs) dieser Emission für Probenkonfigurationen, welche den in den Abbildungen 2.25 und 2.26 betrachteten entsprechen. Die geringe Ausleuchtung der linken Bildhälften ist wie zuvor technisch bedingt; bei den Emissionen am linken oberen Bildrand handelt es sich um Streulicht-bedingte Artefakte. Beide ADPs zeigen starke Emission in den Randbereichen der OBZ, insbesondere um $\bar{K}$, in

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

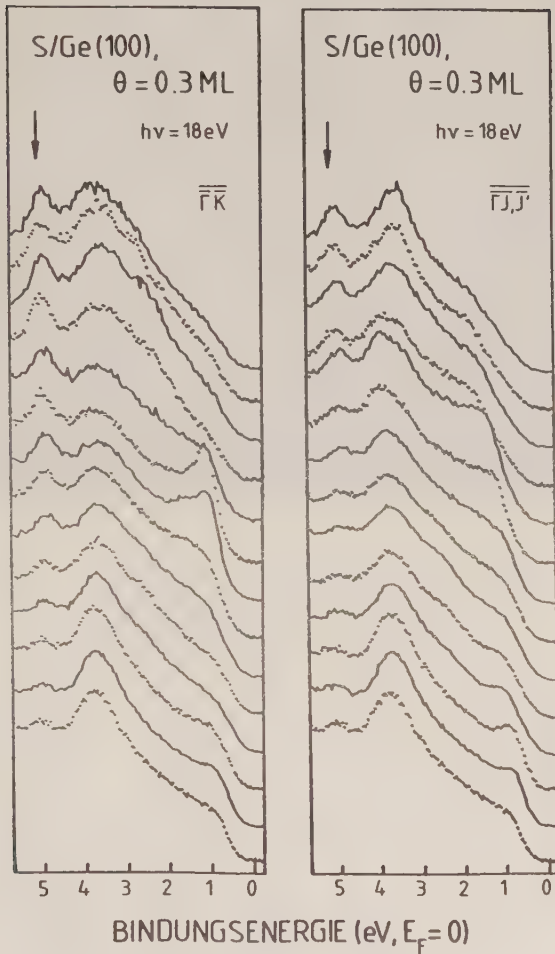


Abb. 2.27.

Winkelaufgelöste Valenzband-Photoemissionsspektren von S/Ge(100) bei Submonolagenbedeckung ($\theta = 0.3$) in den Azimutalrichtungen $\bar{\Gamma}\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}J, J'$. Die Polarisationsrichtungen nehmen in steigender Spektrenfolge in Winkelschritten von 3° zu.

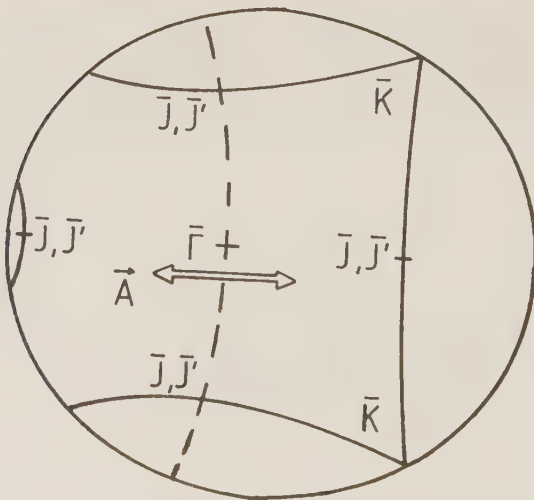
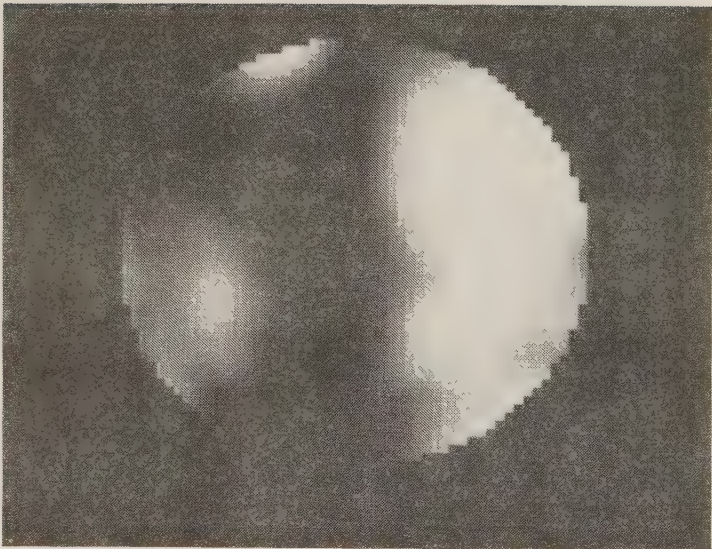


Abb. 2.28.

S/Ge(100), Submonolagenbedeckung ($\theta = 0.3$):
 Winkelverteilungsmuster der Photoemissionsintensität
 der Schwefel-induzierten Emission B, aufgenommen
 bei der Photonenenergie $h\nu = 18$ eV mit $\vec{A}$ paral-
 lel zu $\bar{\Gamma}\bar{J}, \bar{J}'$, sowie die Projektion der OBZ.

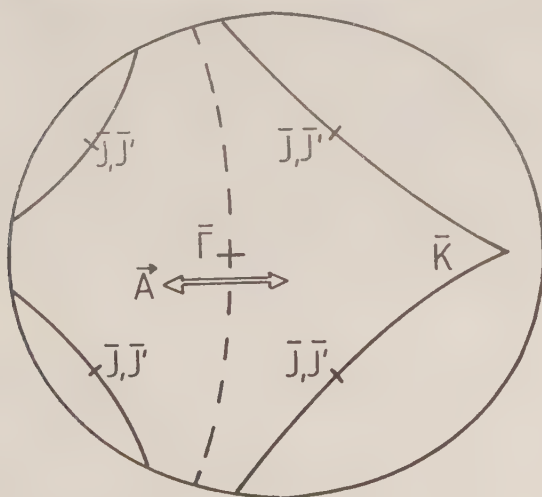
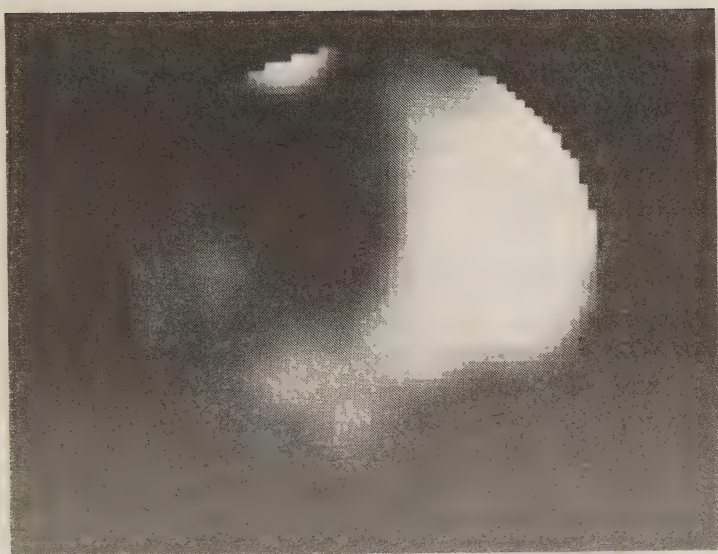


Abb. 2.29.

S/Ge(100), Submonolagenbedeckung ($\theta = 0.3$):
 Winkelverteilungsmuster der Photoemissionsintensität
 der Schwefel-induzierten Emission B, aufgenommen
 bei der Photonenenergie $h\nu = 18$ eV mit $\vec{A}$ parallel
 zu $\vec{\Gamma}\vec{K}$, sowie die Projektion der OBZ.

qualitativer Übereinstimmung mit den Befunden für volle Schwefel-Bedeckung (Abbildungen 2.25 und 2.26). Bezüglich der Abhängigkeit der Emissionsintensität in Richtung der Lichteinfallsebene von der Probenorientierung (Emission in die Einfallsebene in Abbildung 2.29, nicht aber in Abbildung 2.28) liegt ebenfalls qualitative Übereinstimmung vor. Hieraus ergibt sich, daß auch Submonolagenadsorption in hochsymmetrischer Bindungskonfiguration erfolgt.

In zusammenfassender Betrachtung wird festgestellt, daß Bindungsenergie, geringe Dispersion, Symmetriecharakter und - in starker Stilisierung - auch Winkelverteilungsmuster der Emission B sich für Submonolagenbedeckung und Monolagenbedeckung nicht unterscheiden. Dieses ist insofern bemerkenswert, als an der Probe der Bedeckung $\theta = 0.3$ mithilfe von Ge3d-Rumpfniveau-Spektroskopie nachgewiesen wurde, daß keine Schwefelinseln gebildet werden (Kapitel 2.2.3, Abbildung 2.13.b); aus der geringen Population der Oxidationsstufe 2+ im Vergleich zu 1+ in der ersten Germaniumlage kann vielmehr ersehen werden, daß die adsorbierten Schwefelatome in Richtung der Brückenbindungen überwiegend einzeln, das heißt, ohne nächste Schwefelnachbarn, vorliegen. Somit weist die Bedeckungsunabhängigkeit der wesentlichen Merkmale von Emission B auf eine starke Lokalisierung des zugrundeliegenden Schwefel-induzierten Zustandes hin. Für Submonolagenadsorption wird aus dem Symmetrieverhalten der Emission auf definierte, lokal hochsymmetrische Adsorptionsgeometrie geschlossen; die Übereinstimmung von Submonolagen- und Monolagenadsorption bezüglich Bindungsenergie [81F] und Symmetrie der Emission gibt starke Evidenz für übereinstimmende Bindungskonfiguration.

3. Abschnitt: Schwefel-Adsorption auf Silizium(100)

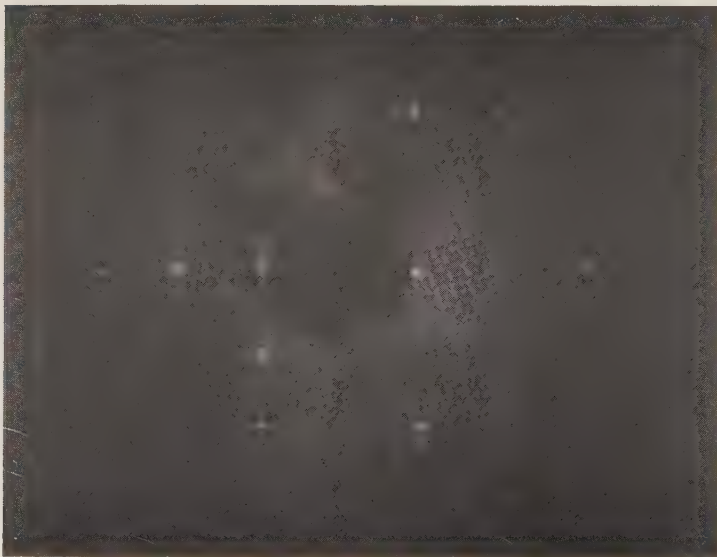
- 3.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen
- 3.2. Si2p-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie
- 3.3. Zur Terminierbarkeit der Silizium(100)-Oberfläche

3.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen

AES-Untersuchungen der Schwefel-Adsorption auf Si(100) zeigen bei Expositionen von $\sim 10 - 100$ Langmuir kein eindeutiges Sättigungsverhalten, sondern eine Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsprozesses. Raumtemperaturadsorption führt zu LEED-Bildern mit hohem Untergrund; Adsorptionstemperaturen von $\sim 200^\circ \text{C}$ resultieren in erhöhter Schwefelbelegung und (1×1) -LEED-Bildern mit geringerem Untergrund.

Die Chemisorption von Schwefel auf Silizium(100)-Oberflächen zeigt hinsichtlich AES und LEED im Vergleich mit den zuvor untersuchten System Schwefel/Germanium(100) qualitative Unterschiede. Insbesondere führen Adsorption bei einer Kristalltemperatur von etwa 200°C und Raumtemperaturadsorption zu unterschiedlichen Resultaten. AES-Untersuchungen anhand der Schwefel-LMM-Emission ergeben bei Expositionen von etwa $10 - 100$ Langmuir keine klare Sättigung wie im Falle der Adsorption auf Germanium.

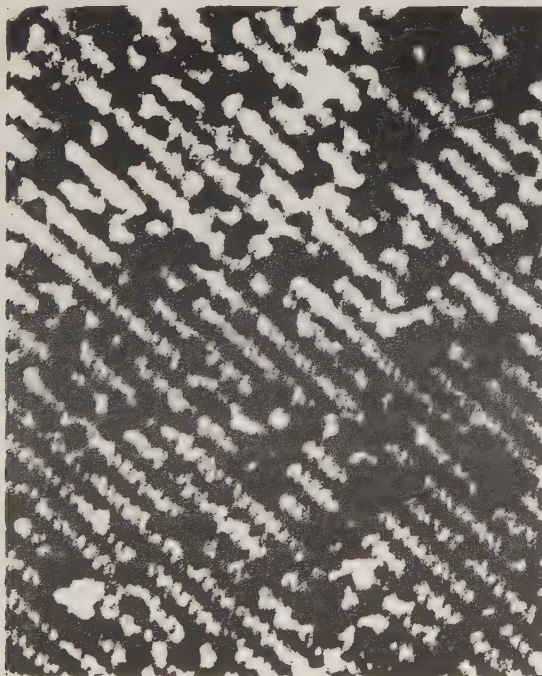
Abbildung 3.1 zeigt das LEED-Bild einer sauberen Si(100)(2 × 1)-Oberfläche, zu deren Strukturbestimmung zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Atome der ersten Lage rekonstruieren zu Dimeren [76A], bezüglich deren Asymmetrie infolge Einwärts-/Auswärts-Verschiebung und Ladungstransfer [79C, 81Y, 83P, 83S1] zahlreiche experimentelle Evidenz [80H, 80K, 81U, 83T] besteht. Die Oberflächenrekonstruktion führt zu Relaxationen bis zur sechsten Atomlage [75A, 78A, 84H1, 86Z]. Kein homogenes Strukturmodell kann alle experimentellen Befunde erklären [79H,



(0,1) • • • (0,0)
• •
(1,1) • • • (1,0)

Abb. 3.1. LEED-Aufnahme einer Si(100)(2 × 1)-Oberfläche zur Primärenergie von 66 eV.

83K1]. Insbesondere nach jüngeren Untersuchungen erweist sich die $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -Oberfläche als lokal unterschiedlich geordnet und defektreich [80C, 86A, 86G, 86M2, 86M3]; die direkte Beobachtung der Oberfläche mithilfe von Raster-Tunnel-Mikroskopie [85T, 86H1] zeigt eine Koexistenz symmetrischer und asymmetrischer Dimere, lokale (2×1) , (2×2) und $c(4 \times 2)$ -Domänen sowie häufige Defekte infolge fehlender Dimere. Abbildung 3.2 zeigt eine Raster-Tunnel-Mikroskopie-Aufnahme einer $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -Oberfläche [86H1]; der großräumige Abbildungsmaßstab löst keine individuellen Dimere auf, illustriert jedoch die Defektdichte der Oberfläche.



— 5 nm

Abb. 3.2. Raster-Tunnel-Mikroskopie-Aufnahme einer $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -Oberfläche [86H1]. Die Aufnahme ist im Konstant-Strom-Modus aufgezzeichnet und zeigt in Graustufendarstellung die Topographie der Oberfläche. Der großräumige Maßstab der Abbildung veranschaulicht die hohe Flächendichte von Defekten infolge fehlender Dimere.

Schwefeladsorption auf Si(100) bei Raumtemperatur resultiert in stark erhöhtem Untergrund und reduzierter Reflexintensität des LEED-Bildes; die (2×1) -Obergitterreflexe werden hierbei besonders geschwächt und können zum völligen Verschwinden gebracht werden (Abbildung 3.3).



$(0,1) \bullet$

$\bullet(0,0)$

$(1,1) \bullet$

$\bullet(1,0)$

Abb. 3.3. LEED-Aufnahme einer Si(100)-Oberfläche nach Schwefel-Adsorption bei Raumtemperatur zur Primärenergie von 63 eV.

Kristalltemperaturen von etwa 200°C während des Adsorptionsprozesses führen im Vergleich zu Raumtemperaturadsorption bei gleicher Schwefelexposition gemäß AES-Untersuchungen zu erhöhten Schwefelbelegungen und zu (1×1) -LEED-Bildern mit deutlich geringerer Untergrundintensität (Abbildung 3.4). Auch durch nachträgliche Temperaturerhöhung nach



$(0,1) \bullet$ $\bullet(0,0)$

$(1,1) \bullet$ $\bullet(1,0)$

Abb. 3.4. LEED-Aufnahme einer Si(100)-Oberfläche nach Schwefel-Adsorption bei 200°C zur Primärenergie von 63 eV.

Raumtemperaturadsorption kann ein solches LEED-Bild mit vergleichsweise geringem Untergrund bei vollständiger Auslöschung eventuell verbliebener (2×1) -Oberstruktureflecke erhalten werden. Es sei im Vorgriff auf das folgende Kapitel angemerkt, daß durch Si2p-Rumpfniveauspektroskopie lokal unterschiedliche Bindungskonfigurationen der Oberflächenatome nachgewiesen werden. Hieraus wird deutlich, daß auf der Basis dieser nur qualitativen LEED-Betrachtungen nicht auf eine streng geordnete Adsorbatgeometrie der Periodizität (1×1) geschlossen werden kann [79H1, 82J]. Auch die zuvor betrachtete Si(100) (2×1) -Oberfläche kann als Beispiel einer lokal ungeordneten Oberfläche mit "gutem" LEED-Bild dienen.

3.2. Si2p-Rumpfniveau-Photoelektronen-Spektroskopie

Oberflächenempfindliche Si2p-Photoemissionsspektren werden bei der Photonenenergie $h\nu = 130$ eV gemessen und in analoger Weise wie für Ge3d-Spektren in Kapitel 2.2.1. beschrieben bearbeitet. Schwefel-Adsorption auf Si(100) resultiert in einer Bindungsenergieverschiebung der Si2p-Rumpfniveauelektronen von 0.62 ± 0.05 eV pro Si-S-Bindung. Adsorption bei $\sim 200^\circ$ C führt zur Bildung der Oxidationsstufen 1+, ..., 4+ an der Si-Oberfläche, Raumtemperaturadsorption zu 1+ und 2+. Eine ideale Oberflächenterminierung in Analogie zu S/Ge(100)(1 × 1) ist nicht realisiert. Bei Thermodesorption werden alle Oxidationsstufen weitgehend gleichmäßig verringert.

Die 2p-Rumpfniveau-Elektronen von Silizium besitzen eine Bindungsenergie von etwa 100 eV. Sie wurden im Rahmen der Photoemissionsexperimente dieser Arbeit im Photonenenergiebereich von 110 - 130 eV angeregt, wobei die obere Bereichsgrenze durch Monochromator-Eigenschaften gegeben war. Die Energie-Abhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen in Silizium (Abbildung 3.5 [84L]) ist derjenigen in Germanium (Abbildung 2.4 [81G]) sehr ähnlich; die mittlere freie Weglänge nimmt bei einer Elektronenenergie von etwa 30 eV ihr Minimum von etwa $4.5 \text{ \AA}$ an. Hieraus ergibt sich, daß bei der Photonenenergie von 110 eV aufgenommene Si2p-Rumpfniveauspektren volumenempfindlich sind, Messungen bei einer Photonenenergie von 130 eV dagegen im Bereich maximaler Oberflächenempfindlichkeit liegen.

Die Betrachtung der Si2p-Spektren bezüglich Spin-Bahn-Entfaltung und Untergrundabzug erfolgt analog zu der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Weise. Bei der Zerlegung der Spektren in gleichförmig gegeneinander verschobene Anteile gemäß Gleichung (2.1.) entsprechend den Beiträgen von $\text{Si}2p_{1/2}$ und $\text{Si}2p_{3/2}$ ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung von

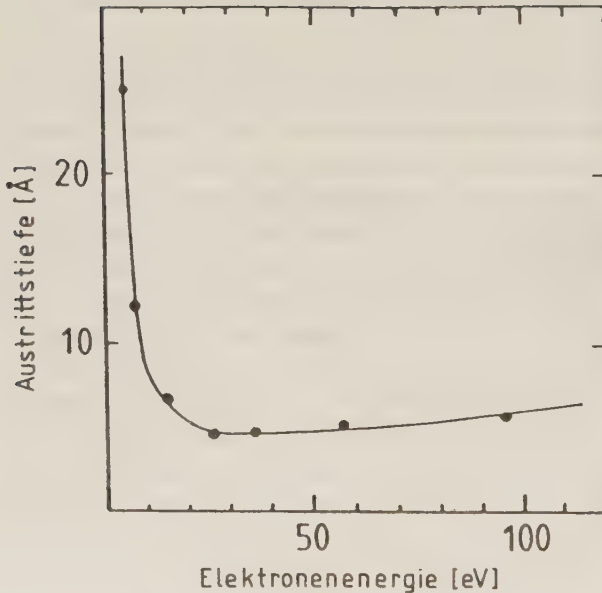


Abb. 3.5. Mittlere freie Weglänge für Elektronen in Silizium in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie [84L].

0.61 ± 0.01 eV und ein $2p_{1/2}$ -zu- $2p_{3/2}$ -Intensitätsverhältnis von 0.53 ± 0.02 in Übereinstimmung mit [80H]. Die geringfügige Abweichung des Intensitätsverhältnisses vom Besetzungszahlverhältnis 0.5 von $2p_{1/2}$ zu $2p_{3/2}$ kann durch Übergangsmatrix- und Endzustandseffekte erklärt werden. Spin-Bahn-Zerlegung und Untergrundabzug sind in Abbildung 3.6.a exemplarisch für das Spektrum einer Si(100)(2 × 1)-Oberfläche dargestellt. Bei der Anpassung von $Si2p_{3/2}$ -Spektren werden Faltungen von Gauß- und Lorentzkurven verwendet. Die Kurvenform der Volumenemission kann bei Si(100) im Unterschied zu Ge(100) nicht durch die direkte Betrachtung der jeweils ungestörten Flanken der Spektren der reinen und Adsorbat-bedeckten Oberfläche (vergleiche Abbildung 2.7.a) bestimmt werden, da bei der Si(100)(2 × 1)-Fläche sowohl zu kleineren als auch zu größeren Bindungsenergien verschobene Oberflächenemissionen auftreten [80H]. Daher wird das $2p_{3/2}$ -Spektrum von Si(100)(2 × 1) di-

Si 2p RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

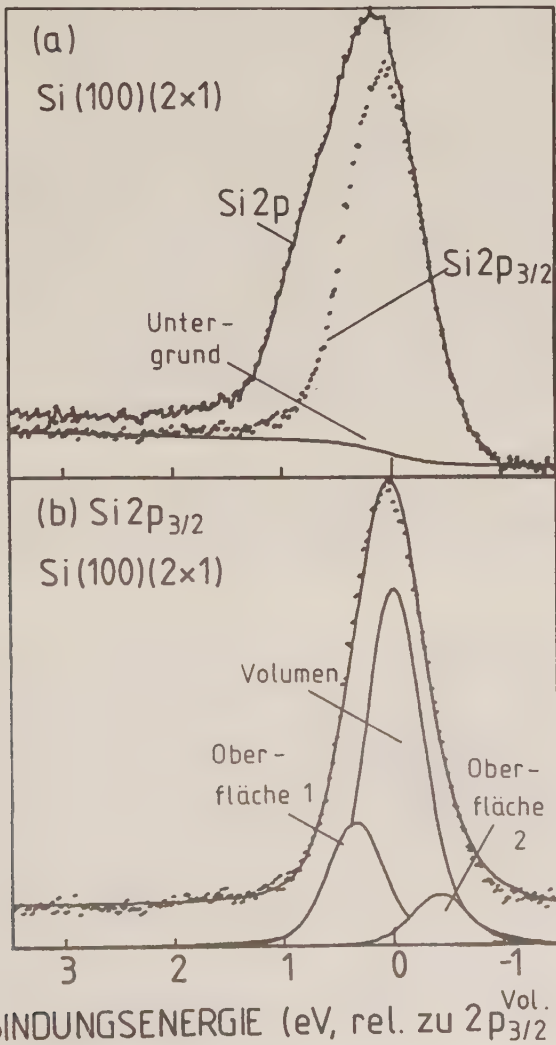


Abb. 3.6. Si2p Rumpfniveau-Spektren von Si(100)(2x1)

(a) Spin-Bahn-Zerlegung und Untergrund

(b) Anpassung des Si2p(3/2)-Spektrums durch Beiträge von Volumen und Oberflächenemission.

rekt angepaßt. Abbildung 3.6.b zeigt in Übereinstimmung mit anderen Autoren [80H] zwei Oberflächenbeiträge OF1 und OF2 (OF1: Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B = 0.34$ eV; Intensitätsverhältnis

$R = I_{OF1}/I_{tot} = 0.23$; OF2: $\Delta E_B = -0.43$ eV, $R = 0.09$). Hierbei ergeben sich die Kurvenparameter der angepassten Gaußlinien zu folgenden Werten: Intrinsische Lorentzbreite: 200 meV in Übereinstimmung mit [78E, 82L1, 85S3], Gaußbreite: 500 meV (jeweils volle Halbwertsbreiten). Die so ermittelte Kurvenform der Volumenemission ist in Abbildung 3.7 zusammen mit einem $Si2p_{3/2}$ -Spektrum einer Schwefel-bedeckten Oberfläche dargestellt, dessen Volumenemission weitgehend ungestört sichtbar ist. Die Wahl der Kurvenparameter und die sich hieraus ergebende Linienform wird durch die Übereinstimmung mit dem Mess-Spektrum bestätigt. Mit dieser Kurve werden die $Si2p_{3/2}$ -Volumenemissionen der Schwefel-belegten Oberflächen angepaßt.

$Si2p_{3/2}$ RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

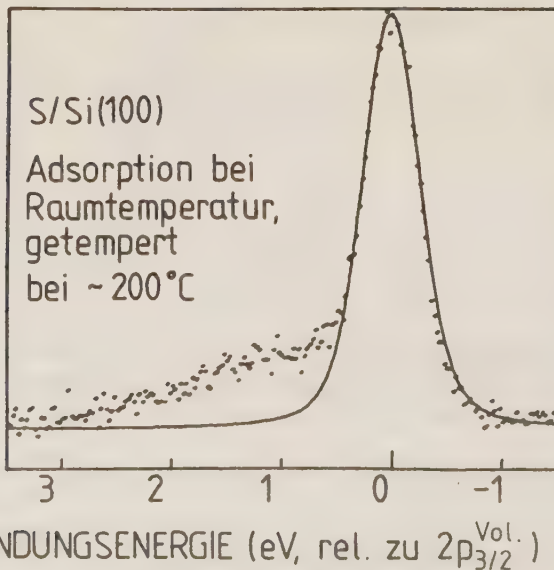
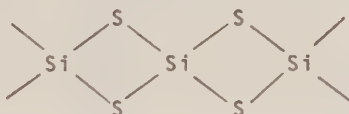


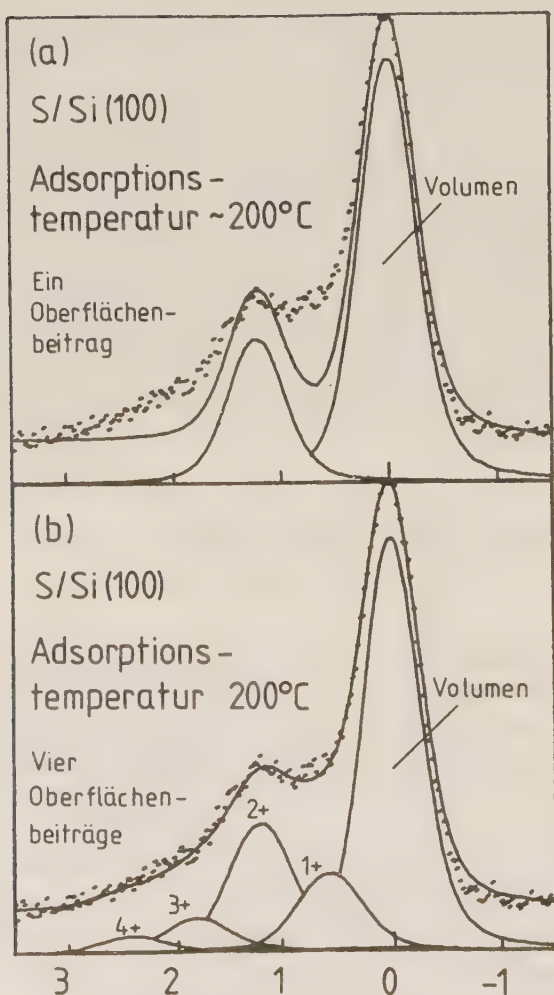
Abb. 3.7. Volumenemissionslinie und $Si2p_{3/2}$ -Spektrum einer Schwefel-belegten Si(100)-Oberfläche

In Abbildung 3.8 ist die $\text{Si}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaumission einer $\text{Si}(100)$ -Fläche nach Schwefeladsorption bei $\sim 200^\circ \text{C}$ dargestellt. Das Spektrum ist durch einen breiten Oberflächenbeitrag mit einem Maximum bei 1.2 eV Bindungsenergie relativ zur $\text{Si}2p_{3/2}$ -Volumenemission charakterisiert. Wie in Abbildung 3.8.a gezeigt, kann dieser Oberflächenbeitrag nicht durch eine volumenähnliche Emissionslinie angepaßt werden. Hieraus ist ersichtlich, daß die Schwefel-Adsorption zu Silizium-Oberflächenatomen in nicht-äquivalenten Bindungskonfigurationen führt, insbesondere findet keine ideale Terminierung der Oberfläche wie im Falle von $\text{S}/\text{Ge}(100)(1 \times 1)$ statt. Wie aus der Volumenchemie bekannt [59G, 65H, 83M1], kann Schwefel Silizium bis zur Stufe 4+ oxidieren; das resultierende Siliziumsulfid bildet Fasern mit tetraedrisch koordinierten durch Schwefel verbundenen Siliziumatomen:



Auch niedrigere Oxidationsstufen sind realisiert. In Abbildung 3.8.b ist eine Anpassung des Spektrums mit vier äquidistanten Oberflächenbeiträgen dargestellt, welche gegenüber der Volumenemission verbreitert sind (Gaußbreite: 600 meV). Diese vier Oberflächenbeiträge werden Emissionen aus den Oxidationsstufen 1+, ..., 4+ zugeschrieben, aus der Anpassung ergibt sich eine Bindungsenergieverschiebung der $\text{Si}2p$ -Elektronen um $0.62 \pm 0.05 \text{ eV}$ pro Silizium-Schwefel-Bindung. Die Verbreiterung der Oberflächenemissionen kann durch Unordnung erklärt werden [79G1, 82L1, 84M1, 86M4, vgl. Seite 30]. Die im Verhältnis zu den übrigen Oxidationsstufen hohe Population des Zustandes 2+ deutet eine Verwandtschaft zum System $\text{S}/\text{Ge}(100)(1 \times 1)$ an, die Emissionen aus den Oxidationsstufen 3+ und 4+ zeigen andererseits, daß Schwefel unter die Kristalloberfläche eindringt.

Si 2p_{3/2} RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION



BINDUNGSENERGIE (eV, rel. zu 2p_{3/2}^{Vol.})

Abb. 3.8. Si2p(3/2)-Rumpfniveau-Spektrum von S/Si(100) nach Adsorption bei ~200° C.

- (a) Eine volumenähnliche Kurve kann die Oberflächenemission nicht beschreiben.
- (b) Anpassung des Spektrums mit vier gegenüber der Volumenlinie verbreiterten Oberflächenbeiträgen.

$\text{Si}2p_{3/2}$ -Spektren einer $\text{Si}(100)$ -Fläche nach Adsorption bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Anpassung in Abbildung 3.9.a zeigt, daß bei Raumtemperaturadsorption nur die beiden ersten Oxidationsstufen gebildet werden, das heißt, daß Schwefel nicht ins Kristallvolumen eindringt. Aus der Koexistenz der Oxidationszustände $1+$ und $2+$ kann geschlossen werden, daß Einfachbindungen zwischen Schwefel und Silizium gebildet werden (Schwefel auf Brückenplätzen), daß kein großräumiges Inselwachstum auftritt und daß nicht alle Silizium-Oberflächenbindungen abgesättigt sind. Andernfalls ist jeweils das ausschließliche Auftreten des Oxidationszustandes $2+$ zu erwarten; insbesondere ist auch bei Raumtemperaturadsorption keine ideale Oberflächenterminierung analog zu $\text{S}/\text{Ge}(100)(1 \times 1)$ realisiert. Abbildung 3.9.b zeigt, daß nach Tempern der Probe bei $\sim 200^\circ \text{C}$ höhere Oxidationsstufen auf Kosten der niedrigeren auftreten, das heißt Schwefel unter die Kristalloberfläche eingedrungen ist. Demgemäß ist die Oxidationsstufe $2+$ entsprechend einer Oberflächenterminierung nicht erkennbar ausgezeichnet.

Auch durch Thermodesorption nach Adsorption bei einer Kristalltemperatur von 200°C kann keine ideale Oberflächenterminierung erreicht werden. In Abbildung 3.10 sind $\text{Si}2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Spektren einer Thermodesorptionsreihe von $\text{S}/\text{Si}(100)$ dargestellt. Diese zeigen eine weitgehend gleichmäßige Verarmung der Population aller vier Oxidationszustände infolge des Thermodesorptionsprozesses, insbesondere ist die einer idealen Oberflächenterminierung zuzuordnende Oxidationsstufe $2+$ nicht ausgezeichnet.

Si2p_{3/2} RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

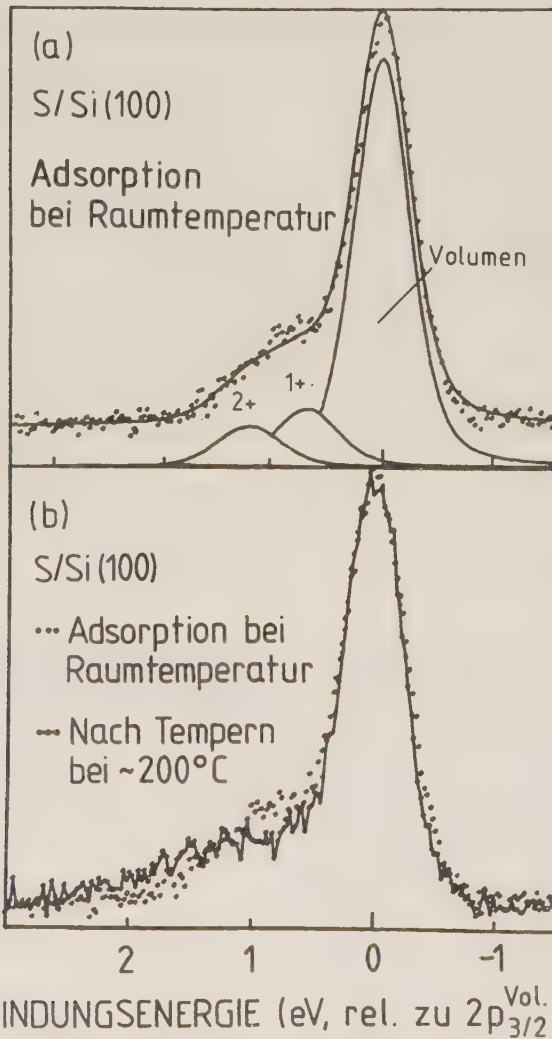


Abb. 3.9. Si2p(3/2)-Rumpfniveau-Spektren von S/Si(100) nach Raumtemperaturadsorption:

- (a) Anpassung mit zwei Oberflächenbeiträgen.
- (b) Nach Tempern der Probe tritt Oberflächenemission aus Zuständen höherer Bindungsenergie auf.

Si 2p_{3/2} RUMPFNIVEAU PHOTOEMISSION

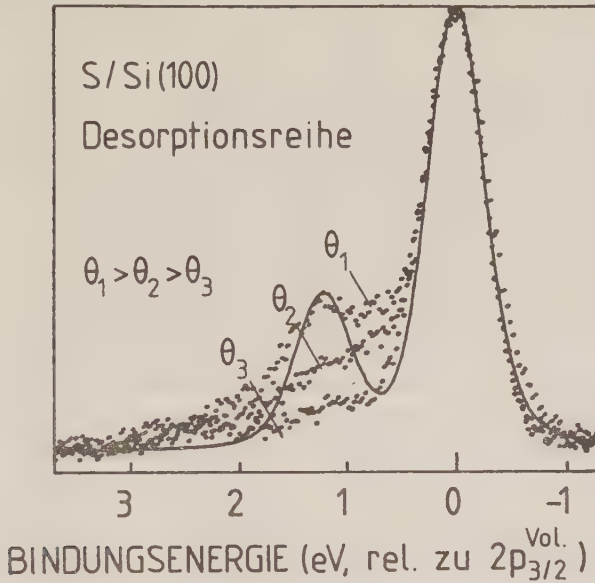


Abb. 3.10. Si2p(3/2)-Rumpfniveau-Spektren einer Thermodesorptionsreihe von S/Si(100).

Thermodesorption resultiert in einem weitgehend gleichmäßigen Rückgang der Emission aus allen Oxidationsstufen; eine Bevorzugung des Oxidationszustandes 2+ entsprechend einer idealen Oberflächenterminierung (durchgezogene Linie) findet nicht statt.

3.3. Zur Terminierbarkeit der Silizium(100)-Oberfläche

Wegen des Eindringens von Schwefel unter die Oberfläche bei erhöhten Temperaturen erfolgt keine ideale Oberflächenterminierung. Der zur Defektausheilung der Si(100)(2 × 1)-Fläche notwendige Temperungsprozess bei gleichzeitiger Verhinderung von Volumenreaktionen empfiehlt bei der Suche nach geeigneten Adsorbaten zur idealen Terminierung Elemente mit größeren Atomradien; aufgrund ihrer Zweitwertigkeit bieten sich die höheren Chalkogene Selen und Tellur an. Die Untersuchung des Adsorbatsystems Se/Si(100) ist projektiert.

An der Si(100)-Oberfläche kann durch Adsorption von Schwefel keine ideale (1 × 1)-Terminierung in Analogie zur S/Ge(100)(1 × 1) realisiert werden; vielmehr besteht eher eine Vergleichbarkeit zum System Sauerstoff/Silizium. Angesichts der chemischen und elektronischen Ähnlichkeit von Silizium und Germanium liegt die Frage nach der Ursache der unterschiedlichen Schwefel-Terminierbarkeit der beiden (100)-Oberflächen nahe.

Da die Terminierung der Silizium-Oberfläche am Eindringen von Schwefel in das Kristallvolumen bei Temperaturerhöhung scheitert und auch an einem gestuften (definiert defektreichen) Germanium-Kristall das Eindringen von Schwefel unter die Oberfläche nachgewiesen wurde, kann die hohe Defektdichte von Si(100)(2 × 1) (vergleiche Abbildung 3.2) als plausible Erklärung angesehen werden. Daß gewisse Adsorbate bevorzugt an defektreichen Oberflächen in das Kristallvolumen eindringen, wurde am System Fluor/Silizium(111) systematisch nachgewiesen [84M1].

An den (111)-Oberflächen von Silizium und Germanium sind folgende idealen Terminierungen bekannt: As/Si(111)(1 × 1) [860, 86U], As/Ge(111)(1 × 1) [85B1, 86B] sowie Cl/Ge(111)(1 × 1) und Br/Ge(111)(1 × 1) [86S, 86S2].

Die Adsorption von Chlor auf Germanium(111) führt bereits bei Raumtemperatur zur Aufhebung der $c(2 \times 8)$ -Rekonstruktion der reinen Oberfläche [790, 81C, 85B2] und zur Bildung der idealen Terminierung. Gemäß dem Tetramer-Modell [85S3] von $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$ genügt hierzu eine Relaxation innerhalb der ersten Germanium-Lage. Die Adsorption von Chlor auf Silizium(111) dagegen führt zu $\text{Cl/Si}(111)(7 \times 7)$ [85S3]. Die reine $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche zeichnet sich bekanntlich durch eine mehrere Atomlagentiefe drastische Oberflächenrekonstruktion mit der Ordnungstemperatur $\sim 870^\circ \text{C}$ aus [85M, 86T1, 86T2]. Der Unordnungsprozess zur idealen Oberflächenterminierung kann durch Chlor-Adsorption und nachfolgende Probenentemperung bei $\sim 400^\circ \text{C}$ nicht angeregt werden [86S]. Die ideal terminierte $\text{As/Si}(111)(1 \times 1)$ -Oberfläche wird erhalten, indem die Probe in einer Arsen-Atmosphäre von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr (As_4) auf 800°C geheizt und anschließend in einem As_4 -Strahl (effektiver Druck: 10^{-3} Torr) bei 350°C nachgetempert wird [860, 86U]. Diese Prozedur ermöglicht die Aufhebung der (7×7) -Rekonstruktion und Umordnung zur (1×1) -Terminierung. Arsen dringt hierbei offenbar nicht in das Kristallvolumen ein.

Durch Adsorption von Arsen bei hohen Kristalltemperaturen ($\sim 400^\circ \text{C}$) kann eine wohlgeordnete (2×1) -Terminierung der Silizium-(100)-Fläche erhalten werden [86U1]; hierbei bilden die Arsen-Atome paarweise ideale Oberflächendimere ohne verbleibende freie Valenzen. Offenbar dringt auch in diesem Falle kein Arsen unter die Kristall-Oberfläche ein.

Die Darstellung jeglicher idealen (1×1) -Terminierung von $\text{Si}(100)$ erfordert einen Temperungsprozess zur Defektausheilung, daher muß die Adsorption bei erhöhter Proben temperatur durchgeführt werden. Da hierbei das Adsorbat im Gegensatz zu Schwefel nicht in das Kristallvolumen eindringen soll, ist eine Wahl schwererer Elemente aufgrund ihrer größeren Atomradien angezeigt. Die höheren Chalkogene Selen und Tellur empfehlen sich im Hinblick auf die zu besetzenden Brückenplätze durch ihre Zweitwertigkeit; für Tellur wird Brückenplatz-Adsorption auf $\text{Ge}(111)$ und $\text{Si}(111)$ berichtet [83C]. In der Tat wurde die Untersuchung des Adsorbatsystems Selen/Silizium(100) bereits erwogen [86B1] und soll nun in Reaktion auf die vorliegende Arbeit zur Ausführung kommen.

Literaturverzeichnis

- 53G H.Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 45: Germanium (8.Aufl. bearb. von R.J.Meyer), Chemie-Verlag: Weinheim etc. (1931/1953)
- 53W C.Wagner; J.Chem.Phys.21, 1819 (1953)
- 54S J.C.Slater, G.F.Koster; Phys.Rev. 94, 1498 (1954)
- 59G H.Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 15B: Silizium (8.Aufl. bearb. von R.J.Meyer), Chemie-Verlag: Weinheim etc. (1959)
- 62G M.Green, A.Lieberman; J.Phys.Chem.Solids 23, 1407 (1962)
- 65H A.Haas; Angew.Chemie 23, 1066 (1965)
- 70D S.Doniach, M.Šunjić; J.Phys.C 3, 285 (1970)
- 71H A.F.Hollemann, E.Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie (71.-80.Aufl.); W.deGruyter: Berlin etc. (1971)
- 73B I.Barin, O.Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances; Springer: Berlin etc. (1973)
- 73M F.Meyer, J.J.Vrakking; Surf.Sci. 38, 275 (1973)
- 75A J.A.Appelbaum, G.A.Baraff, D.R.Hamann; Phys.Rev.B 12, 5749 (1975)
- 75H W.Hegemann, K.H.Meister, E.Bechthold, K.Hayek; Surf.Sci. 49, 161 (1975)
- 75S C.Sebenne, D.Bolmont, G.Guichar, M.Balkanski; Phys.Rev.B 12, 3280 (1975)
- 76A J.A.Appelbaum, G.A.Baraff, D.R.Hamann; Phys.Rev.B 14, 588 (1976)
- 76F B.Feuerbacher, R.F.Willis; J.Phys.C 9, 169 (1976)
- 76S M.Schlüter, J.E.Rowe, G.Margaritondo, K.M.Ho, M.L.Cohen; Pys.Rev.Lett. 37, 1632 (1976)
- 76S1 T.Sakurai, H.D.Hagstrum; Phys.Rev.B 14, 1593 (1976)
- 77F G.B.Fisher; Surf.Sci. 62, 31 (1977)
- 77O B.Z.Olshanetsky, S.M.Repinsky, A.A.Shklyaev; Surf.Sci. 64, 224 (1977)
- 77R J.E.Rowe, G.Margaritondo, S.B.Christman; Phys.Rev.B 16, 1581 (1977)
- 77S R.B.Shalvoy, G.B.Fisher, P.J.Stiles; Phys.Rev.B 15, 2021 (1977)
- 77T S.Y.Tong, C.H.Li, A.R.Lubinsky; Phys.Rev.Lett. 39, 498 (1977)

- 78A J.A.Appelbaum, D.R.Hamann; Surf.Sci. 74, 21 (1978)
- 78C M.Cardona, L.Ley: Photoemission in Solids; Springer: Berlin etc. (1978)
- 78C1 P.H.Citrin, G.K.Wertheim, Y.Baer; Phys.Rev.Lett. 41, 1425 (1978)
- 78F B.Feuerbacher, B.Fitton, R.F.Willis (Hrsg.): Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces; Wiley: Chichester etc. (1978)
- 78K S.D.Kevan, D.H.Rosenblatt, D.Denley, B.C.Lu, D.A.Shirley; Phys.Rev. Lett. 41, 1565 (1978)
- 78L P.K.Larsen, N.V.Smith, M.Schlüter, H.H.Farell, K.M.Ho, M.L.Cohen; Phys. Rev.B 17, 2612 (1978)
- 78L1 A.Liebsch; Phys.Rev.B 17,1653 (1978)
- 78S M.Scheffler, K.Kambe, F.Forstmann; Sol.State Comm. 25, 93 (1978)
- 79C D.J.Chadi; Phys.Rev.Lett. 43, 43 (1979)
- 79G F.J.Grunthaner, P.J.Grunthaner, R.P.Vasquez, B.F.Lewis, J.Maserjian, A.Madhukar; Phys.Rev.Lett. 43, 1683 (1979)
- 79G1 C.M.Garner, I.Lindau, C.Y.Su, P.Pianetta, W.E.Spicer; Phys.Rev.B 19, 3944 (1979)
- 79H F.J.Himpsel, D.E.Eastman; J.Vac.Sci.Technol. 16, 1297 (1979)
- 79H1 M.Henzler in "Electron Spectroscopy for Surface Analysis" (Hrsg.: H.Ibach); Springer: Berlin etc. (1979)
- 79H2 P.Hofmann, C.v.Muschwitz, K.Horn, K.Jacobi, A.M.Bradshaw, K.Kambe, M. Scheffler; Surf.Sci. 89, 327 (1979)
- 79K S.D.Kevan, D.H.Rosenblatt, D.Denley, B.C.Lu, D.A.Shirley; Phys.Rev.B 20, 4133, (1979)
- 79M G.Margaritondo, N.G.Stoffel; Phys.Rev.Lett. 42, 1567 (1979)
- 79T T.Tagahashi, Y.Harada; Sol.State Comm. 30, 635 (1979)
- 80C M.J.Cardillo, G.E.Becker; Phys.Rev.B 21, 1497 (1980)
- 80E D.E.Eastman, J.J.Donelton, N.C.Hien, F.J.Himpsel; Nucl.Instr.Meth. 172, 327 (1980)
- 80H F.J.Himpsel, P.Heimann, T.C.Chiang, D.E.Eastman; Phys.Rev.Lett. 45, 1112 (1980)
- 80J K.Jacobi, C.v.Muschwitz, K.Kambe; Surf.Sci. 93, 310 (1980)

- 80K P.Koke, W.Mönch; Sol.State Comm. 36, 1007 (1980)
- 80L D.T.Ling, J.N.Miller, D.L.Weissmann, P.Pianetta, P.M.Stefan, I.Lindau, W.E.Spicer; Surf.Sci. 95, 89 (1980)
- 80P J.Pollmann in "Festkörperprobleme XX", 117 (Hrsg.: J.Treusch); Vieweg: Braunschweig (1980)
- 80P1 E.W.Plummer, B.Tonner, N.Holzwarth, A.Liebsch; Phys.Rev.B 21, 4306 (1980)
- 81B G.Borstel, M.Neumann, M.Wöhlecke; Phys.Rev.B 23, 3121 (1981)
- 81C D.J.Chadi, C.Chiang; Phys.Rev.B 23, 1843 (1981)
- 81F K.Fujiwara; J.Chem.Phys. 75, 5172 (1981)
- 81G H.Gant, W.Mönch; Surf.Sci. 105, 217 (1981)
- 81R N.V.Richardson, A.M.Bradshaw in "Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications", 153 (Hrsg.: C.R.Brundle, A.D.Baker); Academic Press: New York etc. (1981)
- 81T S.Y.Tong, C.H.Li; Crit.Rev.Sol.State Mat. Sci. , 209 (1981)
- 81U R.I.G.Uhrberg, G.V.Hansson, J.M.Nicholls, S.A.Flodström; Phys.Rev.B 24, 4684 (1981)
- 81W R.E.Watson, J.W.Davenport, M.L.Perlman, T.K.Sham; Phys.Rev.B 24, 1791 (1981)
- 81Y M.T.Yin, M.L.Cohen; Phys.Rev.B 24, 2303 (1981)
- 82E D.E.Eastman, F.J.Himpel; J.Vac.Sci.Technol. 20, 609 (1982)
- 82G F.Gerken; Dissertation, Universität Hamburg (1982)
- 82G1 A.Goldmann; Vakuumtechnik 31, 204 (1982)
- 82I H.Ibach, H.D.Bruchmann, H.Wagner; Appl. Phys.A 29, 133 (1982)
- 82J H.Jagodzinski; Z.Naturforsch. 37a, 1103 (1982)
- 82L P.K.Larsen, W.A.M.vanBers, J.M.Bizau, F.Wuilleumier, S.Krummacher, V.Schmidt, D.Ederer; Nucl.Instr.Meth. 195, 245 (1982)
- 82L1 L.Ley, J.Reichardt, R.L.Johnson; Phys.Rev.Lett. 49, 1664 (1982)
- 82P E.W.Plummer, W.Eberhardt; Adv.Chem.Phys. 49, 533 (1982)
- 82S N.V.Smith, S.D.Kevan; Nucl.Instr.Meth. 195, 309 (1982)
- 82S1 J.R.Smith, F.J.Arlinghaus, J.G.Gay; Phys.Rev.B 26, 1071 (1982)
- 82T S.Y.Tong, J.C.Tang; Phys.Rev.B 25, 6526 (1982)

- 83B W.Braun, J.Jäkisch; Proceedings of the 7th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Ann.Isr.Phys.Soc. 6, 182) (1983)
- 83C P.H.Citrin, J.E.Rowe; Surf.Sci. 132, 205 (1983)
- 83H F.J.Himpsel, G.Hollinger, R.A.Pollack; Phys.Rev.B 28, 7014 (1983)
- 83H1 G.Hollinger, F.J.Himpsel; Phys.Rev.B 28, 3651 (1983)
- 83H2 F.J.Himpsel; Adv. in Physics 32, 1 (1983)
- 83K C.D.Kohl; Appl.Phys.A 30, 127 (1983)
- 83K1 A.Kahn; Surf.Sci.Rep. 3, 193 (1983)
- 83K2 D.A.King, D.P.Woodruff (Hrsg.): The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis I,II; Elsevier: Amsterdam etc. (1983)
- 83M T.Miller, E.Rosenwinkel, T.C.Chiang; Sol.State Comm. 47, 935 (1983)
- 83M1 O.Madelung, M.Schulz, H.Weiss (Hrsg.): Landolt-Börnstein NSIII17f; Springer: Berlin etc. (1983)
- 83N J.G.Nelson, W.J.Gignac, R.S.Williams, S.W.Robey, J.G.Tobin, D.A.Shirley; Phys.Rev.B 27, 3924 (1983)
- 83O P.J.Orders, C.S.Fadley; Phys.Rev.B 27, 781 (1983)
- 83P L.Pauling, Z.S.Herman; Phys.Rev.B 28, 6154 (1983)
- 83R D.Rieger, R.D.Schnell, W.Steinmann, V.Saile; Nucl.Instr.Meth. 208, 777 (1983)
- 83R1 W.Ruile; Diplomarbeit, Universität München (1983)
- 83S N.V.Smith, F.J.Himpsel in "Handbook on Synchrotron Radiation" IB (Hrsg.: E. C.Koch); North-Holland: Amsterdam (1983)
- 83S1 M.Schmeits, A.Mazur, J.Pollmann; Phys.Rev.B 27, 5012 (1983)
- 83T R.M.Tromp, R.G.Smeenck, F.W.Saris, D.J.Chadi; Surf.Sci. 132, 137 (1983)
- 84B I.P.Batra, P.S.Bagus, K.Hermann; Phys.Rev.Lett. 52, 384 (1984)
- 84C S.Ciraci, R.Butz, E.M.Oellig, H.Wagner; Phys. Rev.B 30, 74 (1984)
- 84D R.A.DiDo, E.W.Plummer; W.R.Graham; Phys.Rev.Lett. 52, 683 (1984)
- 84H T.C.Hsieh, T.Miller, T.C.Chiang; Phys. Rev.B 30, 7005 (1984)
- 84H1 B.W.Holland, C.B.Duke, A.Paton; Surf.Sci. 140, L269 (1984)
- 84H2 M.Hanbücken, H.Neddermeyer, J.A.Venables; Surf.Sci. 137, L92 (1984)

- 84H3 G.Hollinger, F.J.Himpsel; Appl.Phys.Lett. 44, 93 (1984)
- 84L L.Ley, J.Reichhardt, R.L.Johnson; Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors (Hrsg: J.D.Chadi, W.A.Harrison), 811; Springer: New York etc. (1985)
- 84M J.F.Morar, F.R.McFeely, N.D.Shinn, G.Landgren, F.J.Himpsel; Appl.Phys.Lett. 45, 174 (1984)
- 84M1 F.R.McFeely, J.F.Morar, N.D.Shinn, G.Landgren, F.J.Himpsel; Phys.Rev.B 30, 764 (1984)
- 84M2 T.Miller, E.Rosenwinkel, T.C.Chiang; Phys.Rev.B 30, 570 (1984)
- 84M3 O.Madelung, M.Schulz, H.Weiss (Hrsg.): Landoldt-Börnstein NSIII17d; Springer: Berlin etc. (1984)
- 84R D.Rieger; Dissertation, Universität München (1984)
- 84S R.D.Schnell, D.Rieger, W.Steinmann; J.Phys.E 17, 221 (1984)
- 84S1 J.A.Schaefer, F.Stucki, J.A.Anderson, G.J.Lapeyre, W.Göpel; Surf.Sci. 140, 207 (1984)
- 84S2 L.Surnev, M.Tikhov; Surf.Sci. 138, 40 (1984)
- 85B V.Barone, F.Lelj, N.Russo, M.Toscano; Surf.Sci. 162, 230 (1985)
- 85B1 R.D.Bringans, R.I.G.Uhrberg, R.Z.Bachrach, J.E.Northrup; Phys.Rev.Lett. 55, 533 (1985)
- 85B2 R.S.Becker, J.A.Golovchenko, B.S.Swartzentruber; Phys.Rev.Lett. 54, 2678 (1985)
- 85H F.J.Himpsel; Appl.Phys.A 38, 205 (1985)
- 85K S.D.Kevan; Phys.Rev.B 32, 2344 (1985)
- 85K1 A.D.Katnani, P.Chiaradia, H.W.Sang Jr., P.Zurcher, R.S.Bauer; Phys.Rev. B 31, 2146 (1985)
- 85K2 Y.Kubota, K.Edamoto, M.Onchi, M.Nishijima; Sol.State Comm. 56, 145 (1985)
- 85M E.G.McRae, R.A.Malic; Surf.Sci. 161, 25 (1985)
- 85S R.D.Schnell; Dissertation, Universität München (1985)
- 85S1 D.Spanjaard, C.Guillot, M.C.Desjonqueres, G.Treglia, J.Lecante; Surf.Sci. Rep. 5, 1 (1985)

- 85S2 R.D.Schnell, F.J.Himpsel, A.Bogen, D.Rieger, W.Steinmann; Phys.Rev.B 32, 8052 (1985)
- 85S3 R.D.Schnell, D.Rieger, A.Bogen, F.J.Himpsel, K. Wandelt, W.Steinmann; Phys.Rev.B 32, 8057 (1985)
- 85T R.M.Tromp, R.J.Hamers, J.E.Demuth; Phys.Rev.Lett. 55, 1303 (1985)
- 85T1 J.C.Tully, Y.J.Chabal, K.Raghavachari, J.M.Bowman, R.R.Lucchese; Phys. Rev.B 31, 1184 (1985)
- 86A J.V.Ashby, N.Norton, P.A.Maksym; Surf.Sci. 175, 604 (1986)
- 86B R.D.Bringans, R.I.G.Uhrberg, R.Z.Bachrach; Phys.Rev.B 34, 2373 (1986)
- 86B1 R.Z.Bachrach, R.D.Bringans; private Mitteilung
- 86B2 H.Bross; private Mitteilung
- 86B3 W.Braun; private Mitteilung
- 86B4 J.J.Barton, C.C.Bahr, S.W.Robey, Z.Hussain, E.Umbach, D.A.Shirley; Phys.Rev.B 34, 3807 (1986)
- 86C R.J.Culbertson, Y.Kuk, L.C.Feldman; Surf.Sci. 167, 127 (1986)
- 86C1 Y.J.Chabal; Surf.Sci. 168, 594 (1986)
- 86G A.Goldmann, P.Koke, W.Mönch, G.Wolfgarten, J.Pollmann; Surf.Sci. 169, 438 (1986)
- 86H F.J.Himpsel, F.U.Hillebrecht, G.Hughes, J.L.Jordan, U.O.Karlsson, F.R. McFeely, J.F.Morar, D.Rieger; Appl.Phys.Lett. 48, 596 (1986)
- 86H1 R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth; Phys.Rev.B 34, 5343 (1986)
- 86K P.Krüger, A.Mazur, J.Pollmann, G.Wolfgarten; Phys.Rev.Lett. 57, 1468 (1986)
- 86K1 H.J.Kuhr, W.Ranke, J.Finster; Surf.Sci. eingereicht (1986)
- 86L R.Ludeke, G.Landgren; Phys.Rev.B 33, 5526 (1986)
- 86M W.Mönch, Sol.State Comm. 58, 215 (1986)
- 86M1 T.Miller, T.C.Hsieh, T.C.Chiang, Phys.Rev.B 33, 6983 (1986)
- 86M2 J.A.Martin, D.E.Savage, W.Moritz, M.G.Lagally; Phys.Rev.Lett. 56, 1936 (1986)
- 86M3 P.Mårtensson, A.Cricenti, G.V.Hansson; Phys.Rev.B 33, 8855 (1986)

- 86M4 F.R.McFeely, J.F.Morar, F.J.Himpsel; Surf.Sci. 165, 277 (1986)
- 86O M.A.Olmstead, R.D.Bringans, R.I.G.Uhrberg, R.Z.Bachrach; Phys.Rev.B 34, 6041 (1986)
- 86R D.Rieger, F.J.Himpsel, U.O.Kalsson, F.R.McFeely, J.F.Morar, J.A.Yarmoff; Phys.Rev.B 34.10 (1986)
- 86S D.SchmeiBer, R.D.Schnell, A.Bogen, F.J.Himpsel, D.Rieger, G.Landgren, J.F.Morar; Surf.Sci. 172, 455 (1986)
- 86T M.Tabe, T.T.Chiang, I.Lindau, W.E.Spicer; Phys.Rev.B 34, 2706 (1986)
- 86T1 R.M.Tromp, R.J.Hamers, J.E.Demuth; Phys.Rev.B 34, 1388 (1986)
- 86T2 K.Tagayanagi, Y.Tanishiro; Phys.Rev.B 34, 1034 (1986)
- 86U R.I.G.Uhrberg, R.D.Bringans, M.A.Olmstead, R.Z.Bachrach, J.E.Northrup; Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors (Hrsg.: O.Engström); World Scietific Publ. Comp.: Singapur (1987)
- 86U1 R.I.G.Uhrberg, R.D.Bringans, R.Z.Bachrach, J.E.Northrup; Phys.Rev.Lett. 56, 520 (1986)
- 86W K.Wandelt; private Mitteilung
- 86Z R.G.Zhao, W.S.Yang; Phys.Rev.B 33, 6780 (1986)
- 87B W.Braun, H.Kuhlenbeck; Surf.Sci., im Druck (1987)

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde mir von vielen Seiten Hilfe zuteil, für die mich an dieser Stelle zu bedanken ich die angenehme Pflicht habe:

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Steinmann für seine beständige Unterstützung, sein wohlwollendes Interesse und zahlreiche wertvolle und anregende Diskussionen sowie die Arbeitsmöglichkeiten im Institut.

Den Herren Dr. F.J. Himpsel, Prof. Dr. K. Wandelt und Prof. Dr. W. Moritz danke ich für interessante und hilfreiche Diskussionen, Herrn Prof. Wandelt für sein Entgegenkommen bei der Einteilung der BESSY-Meßzeit.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Universitätswerkstätten für die zügige und gewissenhafte Ausführung aller ihnen übertragenen Arbeiten zum experimentellen Aufbau.

Ich danke den Herren J. Schwarz, G. Mentel und H. Prandtl für ihre Bereitschaft zu schnellen und unkonventionellen Arrangements in Fragen der Gerätebeschaffung.

Den Mitarbeitern von BESSY sei für ihre Hilfe gedankt.

Danken möchte ich auch Frau M. Haitz-Sutor für das sorgfältige Tippen der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Gruppe Steinmann für die freundschaftliche Aufnahme und zahllose fruchtbare Diskussionen. Die Herren Dres. D. Rieger und R.D. Schnell leisteten durch die bereitwillige Mitteilung ihrer Erfahrungen hilfreiche Unterstützung; in freundschaftlicher Zusammenarbeit geschah die Durchführung der Experimente unter wertvoller, tatkräftiger Hilfe der Herren B. Konrad, A. Bogen und C.A. Schug.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für das mir durch ihre Förderung entgegengebrachte Vertrauen.

LEBENS LAUF: Thilo Martin Weser

- 3.9.1959 Geboren in Stuttgart als Sohn des Patentanwaltes Dr. Wolfgang Weser und seiner Ehefrau Annemarie Weser geb. Perkams.
- 1963 - 1974 Wohnhaft in Wiesbaden.
- 1966 - 1969 Besuch der Fritz-Gansberg-Schule (Grundschule).
- 1969 - 1974 Besuch der Oranienschule (math.-nat. Gymnasium).
- Seit 1974 Wohnhaft in München.
- 1974 - 1979 Besuch des Max-Planck-Gymnasiums (math.-nat.).
- 1979 Abitur, Beginn des Studiums an der Universität München.
- 1983 Mathematik-Diplom (Diplomarbeit in Numerischer Mathematik).
- 1984 Physik-Diplom (Diplomarbeit in Experimentalphysik).
- Winter 84/85 Studienaufenthalt am Puschkin-Institut in Moskau.
- Seit 1985 Arbeiten zur Dissertation in Experimentalphysik.

